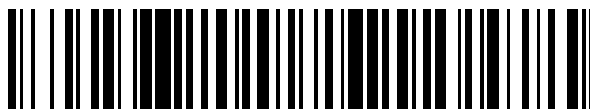


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 056**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2006 E 06814747 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 1940896**

54 Título: **Copolímeros de bloque de olefinas catalíticos por medio de agente de transporte polimerizable**

30 Prioridad:

15.09.2005 US 717544 P

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

05.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 526 056 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros de bloque de olefinas catalíticos por medio de agente de transporte polimerizable

Fundamento de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para polymerizar uno monómero o mezclas de dos o más monómeros tales como mezclas de etileno y uno o más comonómeros, para formar un producto interpolimérico que tiene propiedades físicas únicas, a un procedimiento para preparar dichos interpolímeros y a los productos poliméricos resultantes. En otro aspecto, la invención se refiere a los artículos preparados a partir de estos polímeros. En ciertas realizaciones, los polímeros inventivos comprenden dos o más regiones o segmentos (bloques) y al menos un centro de ramificación, caracterizándose cada bloque por una composición química generalmente uniforme. Estos copolímeros de "pseudo-bloque", ramificados, y las mezclas poliméricas que los comprenden se emplean de forma útil en la preparación de artículos sólidos tales como molduras, películas, láminas y objetos expandidos por moldeo, extrusión u otros procedimientos, y son útiles como componentes o ingredientes en adhesivos, laminados, mezclas poliméricas y otros usos finales. Los productos resultantes se usan en la fabricación de componentes para automóviles, tales como perfiles, parachoques y piezas recortadas; materiales para embalaje; aislamiento para cables eléctricos y otras aplicaciones. Pueden prepararse además mezclas de polímeros según la invención con uno o más polímeros naturales o sintéticos.

Desde hace tiempo se sabe que los polímeros que contienen una estructura tipo bloque tienen a menudo propiedades superiores en comparación con los copolímeros y mezclas aleatorios. Por ejemplo, los copolímeros tribloques de estireno y butadieno (SBS) y versiones hidrogenadas de los mismos (SEBS) presentan una combinación excelente de resistencia térmica y elasticidad. Otros copolímeros de bloque se conocen también en la técnica. Generalmente, los copolímeros de bloque conocidos como elastómeros termoplásticos (TPE) tienen propiedades deseables debido a la presencia de segmentos de bloque "blandos" o elastoméricos que conectan bloques "duros", o bien cristalizables o bien vítreos, en el mismo polímero. A temperaturas hasta la temperatura de fusión o temperatura de transición al cristal de los segmentos duros, los polímeros demuestran carácter elastomérico. A temperaturas superiores, los polímeros se hacen fluidos, presentando un comportamiento termoplástico. Los métodos conocidos para preparar copolímeros de bloque incluyen polimerización aniónica y polimerización controlada con radicales libres. Desafortunadamente, estos métodos de preparación de copolímeros de bloque necesitan la adición secuencial de monómeros con polimerización hasta relativa finalización y los tipos de monómeros que pueden emplearse de forma útil en dichos métodos son relativamente limitados. Por ejemplo, en la polimerización aniónica de estireno y butadieno para formar un copolímero de bloque tipo SBS, cada cadena polimérica necesita una cantidad estequiométrica de iniciador y los polímeros resultantes tienen una distribución de pesos moleculares, Mw/Mn, extremadamente estrecha, preferiblemente de 1,0 a 1,3. Esto es, las longitudes del bloque polimérico son esencialmente idénticas. Adicionalmente, los procedimientos aniónico y de radical libre, son relativamente lentos, dando por resultado pobres economías de procedimiento, y no fácilmente adaptados a la polimerización de α -olefinas.

Investigadores anteriores han afirmado que pueden usarse ciertos catalizadores homogéneos de polimerización por coordinación para preparar polímeros que tienen esencialmente una estructura "tipo de bloque" mediante la supresión de la transferencia de cadena durante la polimerización, por ejemplo realizando el procedimiento de polimerización en ausencia de un agente de transferencia de cadena y a una temperatura suficientemente baja de forma que se elimine esencialmente la transferencia de cadena por eliminación de β -hidruro u otro procedimiento de transferencia de cadena. Bajo dichas condiciones, se dijo que la adición secuencial de diferentes monómeros acoplada con alta conversión dan por resultado la formación de polímeros que tienen secuencias o segmentos de diferente contenido de monómero. Varios ejemplos de dichas composiciones catalíticas y procedimientos se revisan por Coates, Hustad y Reinartz en *Angew. Chem.*, Ed. Int., 41, 2236-2257 (2002) además de en el documento US-A-2003/0114623.

Desventajosamente, dichos procedimientos necesitan la adición secuencial de monómero y dan por resultado la producción de solo una cadena de polímero por centro catalítico activo, lo que limita la productividad del catalizador. Además, la necesidad de temperaturas de procedimiento relativamente bajas pero alta conversión aumenta los costes de operación del procedimiento, haciendo que dichos procedimientos sean inadecuados para su puesta a punto comercial. Además, el catalizador no puede optimizarse para la formación de cada tipo de polímero respectivo y por lo tanto, el procedimiento completo da por resultado la producción de bloques o segmentos poliméricos de menos que la máxima eficacia y/o calidad. Por ejemplo, la formación de una cierta cantidad de polímero terminado de forma prematura es generalmente inevitable, dando por resultado la formación de mezclas que tienen propiedades poliméricas inferiores.

El uso de ciertos compuestos de alquilo metálico y otros compuestos, tales como hidrógeno, como agentes de transferencia de cadena para interrumpir el crecimiento de la cadena en las polimerizaciones de olefinas se conoce bien en la técnica. Además, se conoce por emplear dichos compuestos, especialmente compuestos de alquil-aluminio, como barredores o como cocatalizadores en las polimerizaciones de olefinas. En *Macromolecules*, 33, 9192-9199 (2000) el uso de ciertos compuestos de trialkilaluminio como agentes de transferencia de cadena en combinación con ciertas composiciones catalíticas de zirconoceno apareado dio por resultado mezclas de

polipropileno que contenían pequeñas cantidades de fracciones poliméricas que contenían tanto segmentos de cadena isotácticos como atácticos. En Liu y Rytter, *Macromolecular Rapid Comm.*, 22, 952-956 (2001) y en Bruaseth y Rytter, *Macromolecules*, 36, 3026-3034 (2003) se polimerizaron mezclas de etileno y 1-hexeno mediante una composición catalítica similar que contenía un agente de transferencia de cadena de trimetilaluminio. En la última referencia, los autores resumieron los estudios de la técnica anterior de la siguiente manera (algunas citas se omiten):

"La mezcla de dos metallocenos con comportamiento de polimerización conocido puede usarse para controlar la microestructura del polímero. Se han realizado varios estudios de la polimerización del eteno mezclando dos metallocenos. Observaciones comunes fueron que, combinando los catalizadores que dan separadamente polieteno con diferente *M_w*, puede obtenerse polieteno con MWD más ancha y en algunos casos bimodal. [S]joares y Kim (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38, 1408-1432 (2000)) desarrolló un criterio para ensayar la bimodalidad de la MWD de polímeros hechos por catalizadores dobles de sitio único, como se ejemplifica por copolimerización de eteno/1-hexano de las mezclas $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ y $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$ (catalizador de geometría restringida) sobre soporte de sílice. Heiland y Kaminsky (*Makromol. Chem.*, 193, 601-610 (1992)) estudió una mezcla de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ y el análogo de hafnio en la copolimerización de eteno y 1-butenio.

Estos estudios no contienen ninguna indicación de interacción entre los dos sitios diferentes, por ejemplo, por readsorción de una cadena terminada al sitio alternativo. Dichos informes se han expedido, sin embargo, para polimerización de propeno. Chien et al. (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 2439-2445 (1999), *Makromol.*, 30, 3447-3458 (1997)) estudiaron la polimerización del propeno mediante catalizadores homogéneos de zirconoceno binario. Una mezcla de polipropileno isotáctico (i-PP), polipropileno atáctico (a-PP), y una fracción de estereobloque (i-PP-*b*-a-PP) se obtuvo con un sistema binario que comprende un precursor isoespecífico y uno específico con un borato y TIBA como cocatalizador. Usando una mezcla binaria de zirconocenos isoespecíficos y sindioespecíficos, se obtuvo una mezcla de polipropileno isotáctico (i-PP), polipropileno sindiotáctico (s-PP), y una fracción de estereobloque (i-PP-*b*-s-PP). Se propuso que el mecanismo de formación de la fracción de estereobloques implica el intercambio de cadenas de propagación entre los dos sitios catalíticos diferentes. Przybyla y Fink (*Acta Polym.*, 50, 77-83 (1999)) usaron dos tipos diferentes de metallocenos (isoespecífico y sindioespecífico) soportados en la misma sílice para la polimerización del propeno. Informaron de que, con un cierto tipo de soporte de sílice, se dio la transferencia de cadena entre las especies activas en el sistema catalítico y se obtuvo PP en estereobloques. Lieber y Brintzinger (*Macromol.* 3, 9192-9199 (2000)) han propuesto una explicación más detallada de como se da la transferencia de una cadena polimérica en crecimiento de un tipo de metalloceno a otro. Estudiaron la polimerización de propeno mediante mezclas catalíticas de dos *ansa*-zirconocenos diferentes. Se estudiaron primero los diferentes catalizadores individualmente con respecto a su tendencia hacia el intercambio del alquil-polimerilo con el activador de alquilaluminio y después en pares con respecto a su capacidad para producir polímeros con una estructura de estereobloque. Publicaron que la formación de polímeros en estereobloque mediante una mezcla de catalizadores de zirconoceno con estereoselectividades diferentes es contingente para un intercambio de polimerilo eficaz entre los centros catalíticos de Zr y los centros de Al del cocatalizador".

Brusath y Rytter describieron entonces sus propias observaciones usando catalizadores de zirconoceno apareados para polimerizar mezclas de etileno/1-hexano y presentaron los efectos de la influencia de los catalizadores de sitio doble en la actividad de polimerización, incorporación del comonomero y microestructura del polímero usando un cocatalizador de metilalumoxano.

El análisis de los resultados anteriores indica que Rytter y los cotrabajadores probablemente fallaron al utilizar combinaciones de catalizador, cocatalizador, y terceros componentes que eran capaces de readsorción de la cadena polimérica desde el agente de transferencia de cadena en ambos sitios catalíticos activos, lo que es que fallaron para obtener la readsorción de dos vías. Mientras se indica que la terminación de la cadena debido a la presencia de trimetilaluminio ocurrió probablemente con respecto al polímero formado a partir de catalizador que incorpora mínimo comonomero, y después de eso ocurrió probablemente el intercambio de polimerilo con el sitio catalítico más abierto seguido por polimerización continuada, la evidencia del flujo inverso de ligandos poliméricos pareció ser insuficiente en la referencia. De hecho, en una comunicación posterior, Rytter, et. al, *Polymer*, 45, 7853-7861 (2004), se presentó que realmente no tuvo lugar transferencia de cadena entre los sitios catalíticos en los experimentos anteriores. Se presentaron polimerizaciones similares en el documento WO98/34970.

En los documentos USP 6.380.341 y 6.169.151, el uso de un catalizador de metalloceno "fluxional", que es un metalloceno capaz de una conversión relativamente fácil entre dos formas estereoisoméricas que tienen diferentes características de polimerización tales como diferentes relaciones de reactividad, se dijo que dio por resultado la producción de copolímeros de olefina que tienen una estructura "de bloques". De forma desventajosa, los estereoisómeros respectivos de dichos metallocenos generalmente fallan en poseer diferencia significativa en las propiedades de formación de polímero y son incapaces de formar segmentos de copolímero altamente cristalinos y de bloque amorfo, por ejemplo, a partir de una mezcla de monómeros dada bajo condiciones de reacción fijas. Además, porque la relación relativa de las dos formas "fluxionales" del catalizador no pueden variarse, no hay capacidad, usando catalizadores "fluxionales", de variar la composición de bloque polimérico o de variar la relación de los respectivos bloques.

En JACS, 2004, 126, 10701-10712, Gibson, *et al* trata los efectos de "polimerización viva catalizada" en la distribución de peso molecular. Los autores definen la polimerización viva catalizada de esta manera:

"..Si la transferencia de cadena a aluminio constituye el único mecanismo de transferencia y el intercambio de la cadena polimérica en crecimiento entre el metal de transición y los centros de aluminio es muy rápido y reversible, las cadenas poliméricas parecerá que están creciendo en los centros de aluminio. Esto puede entonces describirse razonablemente como una reacción de crecimiento de cadena catalizada en aluminio... Una atractiva manifestación de este tipo de reacción de crecimiento de cadena es una distribución de Poisson de pesos moleculares de producto, en oposición a la distribución de Schulz-Flory que surge cuando la transferencia de β -H acompaña la propagación."

Los autores presentaron los resultados para la homopolimerización viva catalizada del etileno usando un catalizador que contiene hierro en combinación con ZnEt_2 , ZnMe_2 o $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$. Los alquilos homolépticos de aluminio, boro, estaño, litio, magnesio y plomo no indujeron el crecimiento de cadena catalizado. El uso de GaMe_3 como cocatalizador dio por resultado la producción de un polímero que tiene una estrecha distribución de peso molecular. Sin embargo, después del análisis de distribución de producto dependiente de tiempo, los autores concluyeron que esta reacción fue, "no una simple reacción de crecimiento de cadena catalizada". Procedimientos similares que emplean catalizadores similares se han descrito en los documentos USP 5.210.338, 5.276.220 y 6.444.867.

Los trabajadores anteriores han hecho reivindicaciones para copolímeros en bloque formadores usando un único catalizador tipo Ziegler-Natta en múltiples reactores dispuestos en serie. Ejemplos de dichas enseñanzas incluyen los documentos USP 3.970.719 y 4.039.632. Se sabe actualmente que no tiene lugar formación esencial de copolímero en bloque bajo estas condiciones de reacción.

Se sabe en la técnica que la presencia de ramificación de cadena larga (LCB) puede mejorar ciertas características poliméricas, especialmente la capacidad de procesado y la resistencia de fusión. La presencia de LCB en un polímero se caracteriza por la ocurrencia de restos poliméricos de una longitud mayor que la de cualquier remanente de comonomero de olefina C_{3-8} unido a la cadena polimérica esquelética principal. En técnicas anteriores, la ramificación de cadena larga puede generarse en un polímero por incorporación de un macrómero terminado en vinilo (o bien añadido deliberadamente o formado in situ durante una polimerización tal como a través de la eliminación de β -hidruro) o bien por la acción del catalizador de polimerización en sí mismo o mediante el uso de un agente de unión. Estos métodos generalmente sufren de incorporación incompleta del macrómero terminado en vinilo o resto de unión en el polímero, y/o una falta de control sobre la extensión de LCB para condiciones de procedimiento dado.

Por consiguiente, permanece una necesidad en la técnica para un procedimiento de polimerización que sea capaz de preparar copolímeros que tienen propiedades únicas en un procedimiento de alto rendimiento adaptado para la utilización comercial. Además, sería deseable si se proporcionara un procedimiento mejorado para preparar polímeros, que incluyen copolímeros de dos o más comonomeros tal como etileno y uno o más comonomeros, mediante el uso de un agente de transporte polimerizable (PSA) para introducir ramificación, que incluye ramificación de cadena larga, en los copolímeros resultantes, especialmente copolímeros de pseudo-bloque. También sería deseable proporcionar un método para generar cantidades controladas de ramificación de cadena larga en polímeros de olefina, especialmente copolímeros de pseudo-bloque, que no necesita la formación in situ de macromoléculas funcionalizadas con vinilo. Además, sería deseable proporcionar dicho procedimiento mejorado para preparar los productos de copolímero ramificados anteriores en un procedimiento de polimerización continuo.

Compendio de la invención

Según la presente invención se proporciona actualmente un copolímero ramificado de al menos un monómero polimerizable de adición que tiene morfología única.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a "Un procedimiento para preparar un polímero ramificado que comprende polimerizar uno o más monómeros polimerizables de adición y un agente de transporte polimerizable en presencia de al menos un catalizador de polimerización de adición que comprende un compuesto o complejo metálico y un cocatalizador bajo condiciones caracterizadas por la formación de un polímero ramificado, en donde el agente de transporte polimerizable tiene uno o más restos polimerizables".

En un segundo aspecto, la invención se refiere a "Un procedimiento para preparar un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple que comprende:

polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un agente de transporte polimerizable en un reactor de polimerización provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte polimerizado en él;

descargar el producto de reacción del primer reactor o zona a un segundo reactor o zona de polimerización que opera bajo condiciones de polimerización que son distinguibles de aquellas del primer reactor o zona de polimerización;

transferir al menos algo del polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte a un sitio catalítico activo en el segundo reactor o zona de polimerización; y

llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor o zona de polimerización de manera que se forma un segundo segmento polimérico unido a algo o todo el polímero inicial y que tiene propiedades poliméricas distinguibles del segmento polimérico inicial".

En aún un aspecto adicional, la invención se dirige a "Un procedimiento para preparar un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple que comprende:

polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un agente de transporte polimerizable (PSA), provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial terminado por un agente de transporte y que contiene grupos funcionales polimerizables de adición en él;

continuar la polimerización en el reactor de polimerización igual o diferente, opcionalmente en presencia de uno o más catalizadores de polimerización adicionales, cocatalizadores, monómeros o agentes de transporte de cadena, de manera que se forma un segundo segmento polimérico unido a algo o todo el polímero inicial por medio de la adición de funcionalidad polimerizable del PSA".

En otro aspecto, la invención proporciona un copolímero de pseudo-bloque ramificado obtenible por dichos procedimientos, comprendiendo dicho copolímero dos o más bloques o segmentos distinguibles caracterizados por una distribución más probable de tamaños de bloque unidos por medio del remanente del agente de transporte polimerizable.

Finalmente, la invención se refiere a una mezcla polimérica que comprende (1) un polímero orgánico o inorgánico y (2) dicho copolímero de pseudo-bloque ramificado.

Los presentes polímeros son únicamente obtenibles mediante la polimerización de uno o más monómeros polimerizables de adición y un agente de transporte polimerizable en presencia de al menos un catalizador de polimerización de adición que comprende un compuesto o complejo metálico y un cocatalizador bajo condiciones caracterizadas por la formación de un polímero ramificado, en donde el agente de transporte polimerizable tiene uno o más restos polimerizables. En una realización preferida, el polímero resultante comprende múltiples bloques o segmentos de composición polimérica diferenciada o propiedades, especialmente bloques o segmentos que comprenden niveles de incorporación de comonómero distintos, en una estructura polimérica ramificada. Debido al hecho de que los bloques están preparados catalíticamente poseen una estructura química aleatoria y están montados al azar en la estructura de copolímero resultante. Por consiguiente, los polímeros resultantes se denominan como copolímeros de "pseudo-bloque". Ciertos de estos copolímeros ramificados pueden ser esencialmente lineales y poseen cantidades controlables de ramificación de cadena larga (debido a la reincorporación de segmentos poliméricos preparados anteriormente) a través de la selección de catalizador y condiciones de procedimiento. Altamente preferible, los polímeros resultantes se ramifican de forma múltiple y tienen un tipo "peine" de arquitectura molecular. De forma adicional, ciertos de los copolímeros inventivos pueden poseer una arquitectura "rama en rama", en donde alguna fracción de las ramas de cadena larga se ramifican a sí mismas. En general, los polímeros resultantes contienen incidencia reducida de formación de polímero reticulado evidenciado por fracción de gel reducido. Preferiblemente, los polímeros de la invención comprenden menos del 2 por ciento de una fracción de gel reticulado, más preferiblemente menos del 1 por ciento de fracción de gel reticulado, y lo más preferiblemente menos del 0,5 por ciento de fracción de gel reticulado.

Porque el polímero está comprendido por al menos algunos segmentos poliméricos unidos por medio de uno o más remanentes incorporados de uno o más agentes de transporte polimerizables que llevan a la ramificación, o múltiples ramificaciones, la composición polimérica resultante posee propiedades físicas y químicas únicas en comparación a los copolímeros aleatorios o mezclas de polímeros de la misma composición química gruesa y también en comparación con los copolímeros de pseudo-bloque preparados con un agente de transporte de cadena que carecen de capacidad de ramificación. Ventajas de copolímeros en bloque ramificados de la invención sobre copolímeros de pseudo-bloque lineales pueden incluir capacidad de procesamiento mejorado y mayor resistencia de fusión. Cada una de las ramas resultantes de la incorporación del agente de transporte polimerizable es relativamente larga, esto es, está comprendida de dos o más unidades de monómeros polimerizados, preferiblemente de 2 a 100, y lo más preferiblemente 3 a 20 unidades de monómero polimerizadas, e idealmente cada rama también tiene una morfología de pseudo-bloque.

Más particularmente, la presente invención incluye una realización en donde se proporciona un procedimiento y el copolímero ramificado resultante, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de al menos un catalizador de polimerización de olefina y un PSA en un reactor de polimerización provocando así la formación de un polímero que comprende múltiples ramas. Al menos algunas de las ramas son idealmente ramas de cadena larga formadas a partir de la polimerización de dos o más, más preferiblemente 2 a 100, y lo más preferiblemente 3-20 unidades de monómero. El polímero preferiblemente se caracteriza adicionalmente por la presencia de estructura química de pseudo-bloque que resulta de la polimerización de diferentes segmentos del polímero bajo condiciones de procedimiento diferentes.

- En una realización adicional de la invención se proporciona un procedimiento y el copolímero de pseudo-bloque ramificado resultante, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de dos o más catalizadores de polimerización de olefina y un PSA en un reactor de polimerización provocando así la formación de un polímero que comprende múltiples ramas. El polímero preferiblemente se caracteriza adicionalmente por la presencia de arquitectura química de pseudo-bloque.
- En otra realización de la invención se proporciona un copolímero, especialmente un copolímero tal que comprende en forma polimerizada etileno y un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable que tiene de 4 a 20 carbonos, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene de 4 a 20 carbonos, comprendiendo dicho copolímero dos o más, preferiblemente dos o tres regiones intramoleculares que comprenden propiedades químicas o físicas diferentes, especialmente regiones de incorporación de comonómero diferenciado, unidos en una estructura polimérica ramificada.
- En otra realización de la invención se proporciona un procedimiento y el copolímero de pseudo-bloque ramificado resultante, comprendiendo dicho procedimiento:
- polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un PSA en un reactor de polimerización provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte polimerizado en él;
- descargar el producto de reacción del primer reactor o zona a un segundo reactor o zona de polimerización que opera bajo condiciones de polimerización que son distinguibles de aquellas del primer reactor o zona de polimerización;
- transferir al menos algo del polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte a un sitio catalítico activo en el segundo reactor o zona de polimerización; y
- llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor o zona de polimerización de manera que se forma un segundo segmento polimérico unido a algo o todo el polímero inicial y que tiene propiedades poliméricas distinguibles de los segmentos poliméricos iniciales.
- En aún otra realización de la invención se proporciona un procedimiento y el copolímero de pseudo-bloque ramificado resultante, comprendiendo dicho procedimiento:
- polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un PSA en un reactor de polimerización, provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial terminado por un agente de transporte y que contiene grupos funcionales polimerizables de adición en él;
- continuar la polimerización en el reactor de polimerización igual o diferente, opcionalmente en presencia de uno o más catalizadores de polimerización adicionales, cocatalizadores, monómeros o agentes de transporte de cadena, de manera que se forma un segundo segmento polimérico unido a algo o todo el polímero inicial por medio de la funcionalidad polimerizable de adición del PSA.
- En una realización adicional de la invención se proporciona un procedimiento y el copolímero ramificado resultante, comprendiendo dicho procedimiento:
- polimerizar etileno y uno o más comonómeros de α -olefina en presencia de dos catalizadores (A y B) y un PSA en donde:
- Catalizador A es un buen incorporador de comonómeros aunque un pobre transportador con el PSA y
- Catalizador B es un pobre comonómero aunque un buen transportador con el PSA, y
- recuperar el copolímero resultante que comprende esqueletos de copolímeros esencialmente aleatorios de etileno y una o más α -olefinas y ramas que consisten esencialmente en etileno en forma polimerizada o que comprende etileno y cantidades reducidas de ramificación de cadena larga en el producto polimérico son asequibles. Además, la extensión de LCB se controla fácilmente por adición medida del PSA a una reacción de polimerización. Altamente deseable, los productos poliméricos en esta memoria comprenden al menos alguna cantidad de un polímero que contiene dos o más bloques o segmentos distinguibles caracterizados por una distribución más probable de tamaños de bloque unidos por medio del remanente del agente de transporte polimerizable. Todos los polímeros en esta memoria pueden terminarse mediante el uso de una fuente de protones para formar un copolímero en bloque ramificado, acoplado a través del uso de un agente de acoplamiento polifuncional para formar una matriz, composición reticulada o curada, o funcionalizada mediante conversión de agente de transporte de cadena terminal en grupo

vinilo, hidroxilo, amina, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ionomérico u otro grupo funcional, según técnicas conocidas.

De forma deseable, el agente de transporte polimerizable contiene uno o más restos polimerizables, preferiblemente grupos vinilo, dando por resultado la formación de copolímeros de pseudo-bloque, tipo peine. Generalmente, dichos copolímeros se caracterizan por un esqueleto o cadena polimérica central identificable que contiene múltiples puntos de ramificación. Las ramas pueden ser lineales o adicionalmente ramificadas también. Idealmente, todos los restos poliméricos se caracterizan por morfología esencialmente de pseudo-bloque.

Tanto un PSA (que tiene al menos un grupo polimerizable en él) como un agente de traspaso de cadena (CSA) que carece de un grupo polimerizable pueden emplearse en el mismo procedimiento. Los CSA son capaces de interacción con un sitio catalítico que forma polímero activo para eliminar temporalmente la cadena polimérica en crecimiento y transferirla posteriormente de nuevo al mismo o un diferente sitio catalítico. La presencia de un CSA en una polimerización interrumpe el crecimiento de cadena normal sin provocar significativa terminación de cadena polimérica. La presencia del PSA ayuda a controlar el tamaño y distribución del bloque polimérico resultante además del grado de ramificación del polímero. El CSA solo contribuye a reducir el tamaño de bloque promedio del polímero. Empleando tanto un PSA como un CSA no polimerizable, la "fragmentación en bloques" del polímero y la ramificación pueden controlarse de forma independiente. Esto es, los copolímeros de pseudo-bloque pueden prepararse mientras se controla tanto la cantidad como el tamaño de los bloques poliméricos (fragmentación en bloques) y se controlan los niveles de ramificación en ellos. En aún otra realización de la invención, un "agente de transporte multicentrado" (esto es un CSA no polimerizable que tiene más de un resto capaz de provocar el transporte de cadena) se añade en una o múltiples ocasiones a una polimerización que incluye también un agente de transporte polimerizable, dando por resultado la incorporación de uno o más remanentes ramificados de forma múltiple en el polímero a partir de dicho agente de transporte multicentrado además de la funcionalidad ramificada normal resultante del agente de transporte polimerizable. El polímero resultante contiene uno o más centros de ramificación, dependiendo de si se emplea un agente de transporte de cadena de dos centros o uno más centrado en la polimerización. El producto polimérico resultante se caracteriza por la presencia de al menos alguna cantidad de un primer polímero que tiene un primer peso molecular y al menos alguna cantidad de un segundo polímero que tiene un peso molecular que es aproximadamente dos, tres o más veces el peso molecular, dependiendo del número de centros de transporte en el agente de transporte multicentrado empleado. Todos los polímeros se caracterizan adicionalmente preferiblemente por la presencia de morfología de copolímero de pseudo-bloque.

En una realización final de la presente invención, se proporciona una mezcla polimérica que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico, preferiblemente un homopolímero de etileno o de propileno y/o un copolímero de etileno o propileno con uno o más comonómeros copolimerizables, y (2) uno o más polímeros ramificados según la presente invención o preparados según el procedimiento de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática del procedimiento de formación de un polímero ramificado según la presente invención usando dos catalizadores diferentes.

La Figura 2 es una representación esquemática de un polímero ramificado múltiple según la presente invención, preparado usando dos catalizadores diferentes.

La Figura 3 es una representación esquemática de un polímero en peine según la presente invención, preparado por incorporación inicial de un PSA seguido por polimerización en la ausencia esencial de PSA.

Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en esta memoria se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. Además, 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 por el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

El término "que comprende" y derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de ninguna parte, componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si el mismo se describe o no en esta memoria. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en esta memoria mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, tanto si es polimérico como si tiene otra forma, a menos que se afirme lo contrario. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitado posterior cualquier otra parte, componente, etapa o procedimiento, excepto los que no son esenciales para el funcionamiento. El término "que consiste en" excluye cualquier parte, componente, etapa o procedimiento que no se indica o enumera específicamente. El término "o", a menos que se afirme lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente además de en cualquier combinación.

El término "polímero" incluye tanto homopolímeros, es decir, polímeros homogéneos preparados a partir de un único monómero, y copolímeros (denominados indistintamente como interpolímeros en esta memoria), que se refieren a

polímeros preparados por reacción de al menos dos monómeros o en caso contrario que contienen segmentos o bloques químicamente diferenciados en ellos incluso aunque se formen a partir de un único monómero. Más específicamente, el término "polietileno" incluye homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y una o más α -olefinas C_{3-8} . El término "cristalino", si se emplea, se refiere a un polímero que posee una transición de primer orden o punto de fusión cristalino (T_m) como se determina por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o una técnica equivalente. El término puede usarse de forma indistinta con el término "semicristalino". El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de un punto de fusión cristalino. El término "elastómero" o "elastomérico" se refiere a un polímero o segmento de polímero que tiene T_g menor que 0°C , más preferiblemente menos que -15°C , lo más preferiblemente menos que -25°C , y una muestra del cual, cuando se deforma por aplicación de tensión, es generalmente capaz de recuperar su tamaño y forma cuando la fuerza de deformación se elimina. Específicamente, como se usa en esta memoria, elástico o elastomérico quiere decir que es esa propiedad de cualquier material que sobre la aplicación de una fuerza de sesgo, permite que el material sea estirable a una longitud que es al menos 25 por ciento mayor que su longitud no sesgada sin ruptura, y que provocará que el material recupere al menos el 40 por ciento de su alargamiento tras la liberación de la fuerza. Un ejemplo hipotético que satisfaría esta definición de un material elastomérico sería una muestra de 1 cm de un material que puede alargarse a una longitud de al menos 1,25 cm y que al alargarse a 1,25 cm y liberarse, recuperará una longitud de no más que 1,15 cm. Muchos materiales elásticos pueden estirarse mucho más del 25 por ciento de su longitud relajada, y muchos de estos recuperarán a esencialmente su longitud relajada original tras la liberación de la fuerza de alargamiento.

Polímeros "en peine" son polímeros caracterizados por la presencia de dos o más puntos de ramificación en un esqueleto polimérico común. Cada una de las respectivas ramas colgantes puede ramificarse adicionalmente. Los polímeros que contienen múltiples niveles de ramificación (hiper-ramificados) y un único punto de ramificación, de múltiples centros, se denominan en esta memoria como un "dendrímico" o "dendrimérico".

El término "copolímero de pseudo-bloque" se refiere a un copolímero que comprende dos o más bloques o segmentos de propiedad química o física diferente, tal como contenido variable de comonómero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-error u otra propiedad. Los bloques no adyacentes no son necesariamente de idéntica composición química, aunque pueden variar en uno o más de los aspectos anteriores, a partir de la composición de todos los demás bloques o regiones. En comparación a copolímeros aleatorios, los copolímeros de pseudo-bloque poseen suficientes diferencias en las propiedades químicas, especialmente en cristalinidad, entre bloques o segmentos, y suficiente longitud de bloque a los respectivos bloques para alcanzar una o más de las propiedades deseadas de copolímeros de bloque reales, tal como propiedades termoplásticas/elastoméricas, mientras que al mismo tiempo son tratables para la preparación de procedimientos de polimerización de olefina convencionales, especialmente procedimientos de polimerización en disolución continua que emplean cantidades catalíticas de catalizadores de polimerización. Los respectivos bloques de un copolímero de pseudo-bloque poseen deseablemente un ajuste de PDI a la distribución de Poisson más que a una distribución de Schulz-Flory.

Puede apreciarse fácilmente por el experto que en una realización del presente procedimiento inventado el PSA puede añadirse una vez, más de una vez (de forma intermitente) o añadirse de forma continua a cada reactor o zona de polimerización empleado en la polimerización. Altamente deseable, el PSA puede añadirse a la mezcla de reacción antes de la iniciación de polimerización, al mismo tiempo que la polimerización se inicia, o al menos durante una parte significativa del tiempo en que se realiza la polimerización, especialmente en el primer reactor si se utilizan múltiples reactores. La rigurosa mezcla de PSA y mezcla de reacción puede ocasionarse mediante dispositivos de mezcla activos o estáticos o mediante el uso de cualquier dispositivo de agitación o bombeo empleado en la mezcla o transferencia de la mezcla de reacción.

Como se usa en esta memoria con respecto a un compuesto químico, a menos que se indique específicamente otra cosa, el singular incluye todas las formas isoméricas y viceversa (por ejemplo, "hexano" incluye todos los isómeros del hexano individual o colectivamente). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan indistintamente en esta 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 de carbono o hidrógeno. Los heteroátomos preferidos incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge.

El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen solo átomos de hidrógeno y carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquienilo, alcadienilo, cicloalquienilo, cicloalcadienilo, arilo y alquinilo. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilos. Los términos "hidrocarbilo que contiene heteroátomo" o "heterohidrocarbilo" se refieren a grupos univalentes en que al menos un átomo distinto de hidrógeno o carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno. El término "heterocarbilo" se refiere a grupos que contienen uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos y átomos distintos de hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo además de los enlaces entre dos heteroátomos cualquiera, puede ser saturado o insaturado. Así, un grupo alquilo sustituido con un grupo heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbiliborilo, dihidrocarbiliborilfosfino, dihidrocarbiliborilamino, trihidrocarbiliborilililo,

hidrocarbilitio o hidrocarbilseleno está dentro del alcance del término heteroalquilo. Ejemplos de grupos heteroalquilo adecuados incluyen los grupos ciano, benzoilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.

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

"Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono están sustituidos por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalógenos (por ejemplo, CF_3), hidroxilo, amino, fosfito, alcoxi, amino, tio, nitro e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que estén condensados con el(los) anillo(s) aromático(s), enlazados de forma covalente o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo de unión común puede ser también un carbonilo como en la benzofenona, u oxígeno como en difeniléter, o nitrógeno en difenilamina.

El término "índice de incorporación de comonomero", se refiere al porcentaje de comonomero incorporado en un copolímero preparado por el catalizador bajo consideración. La selección de complejos metálicos o composiciones catalíticas que tienen la mayor diferencia en índices de incorporación de comonomero bajo diferentes condiciones de polimerización, en una realización de la presente invención, da por resultado copolímeros de dos o más monómeros que tienen la mayor diferencia en propiedades de bloque o segmento, tal como densidad, para la misma distribución de composición de comonomero. El índice de incorporación de comonomero se determina generalmente por el uso de técnicas espectroscópicas de RMN. También puede estimarse en base a reactividades de monómeros y cinéticas del reactor según técnicas teóricas conocidas.

En una realización muy altamente preferida, los polímeros de la invención comprenden copolímeros de pseudo-bloque que poseen una distribución más probable de longitudes de bloque y composiciones de bloque. En un polímero que contiene tres o más segmentos (que está separado en bloques por un bloque distinguible) cada bloque puede ser igual o químicamente diferente y se caracteriza generalmente por una distribución de propiedades. El resultado anterior puede alcanzarse si la cadena polimérica experimenta diferentes condiciones de polimerización, especialmente catalizadores diferentes, durante la formación. Diferentes condiciones de polimerización incluye el uso de monómeros, comonomeros, o relación de monómeros/comonomero(s) diferentes, diferentes temperaturas, presiones o presiones parciales de polimerización de varios monómeros, diferentes catalizadores, uso simultáneo de agentes de transporte de cadena mono-centrados o multicentrados, diferentes gradientes de monómero, o cualquier otra diferencia que lleve a la formación de un segmento polimérico distinguible. De esta manera, al menos una parte del polímero resultante del actual procedimiento puede comprender segmentos poliméricos diferenciados dispuestos de forma intramolecular.

Según la presente invención, seleccionando composiciones catalíticas altamente activas capaces de transferencia rápida de segmentos poliméricos tanto a como desde un agente de transporte polimerizable adecuado, se forman productos poliméricos ramificados, incluyendo altamente ramificados, dando por resultado un producto polimérico que tiene propiedades únicas. Debido al uso de al menos un agente de transporte polimerizable y catalizadores capaces del intercambio rápido y eficiente de cadenas poliméricas en crecimiento, el polímero experimenta crecimiento y transferencia polimérica discontinua, formando así al menos algo de polímero que tiene arquitectura molecular en peine o dendrímica.

Monómeros

Monómeros adecuados para usar en la preparación de los copolímeros de la presente invención incluyen cualquier monómero polimerizable de adición, preferiblemente cualquier monómero de olefina o diolefina, más preferiblemente cualquier α -olefina, y lo más preferiblemente etileno y al menos un comonomero copolimerizable, propileno y al menos un comonomero copolimerizable que tiene de 4 a 20 carbonos, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonomero copolimerizable diferente que tiene de 4 a 20 carbonos. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen α -olefinas de cadena lineal o ramificada de 2 a 30, preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexano, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferiblemente 3 a 20 átomos de carbono, tal como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di y poliolefinas, tal como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etiliden-norborneno, vinil-norborneno, dicitlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrino; compuestos aromáticos vinílicos, tales como mono o poli-alquilestirenos (que incluyen estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno), y derivados que

contienen un grupo funcional, tales como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzoico, vinilbenzoato de metilo, acetato de vinilbencilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinilbenceno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno y α -metilestireno, cloruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno, con tal que el monómero sea polimerizable bajo las condiciones empleadas.

- 5 Los monómeros o mezclas de monómeros preferidos para el uso en combinación con al menos un PSA en esta memoria incluyen etileno; propileno; mezclas de etileno con uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y estireno; y mezclas de etileno, propileno y un dieno conjugado o no conjugado.

Agentes de transporte de cadena

- 10 El término, "agente de transporte" o "agente de transporte de cadena", se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de provocar transferencia de polimerilo entre los diversos sitios catalíticos activos bajo las condiciones de la polimerización. Esto es, la transferencia de un fragmento polimérico se produce tanto hasta como desde uno o más un sitio catalítico activo de una manera fácil. A diferencia de un agente de transporte, un "agente de transporte de cadena" produce la terminación del crecimiento de la cadena polimérica y equivale a una
- 15 transferencia de una vez del polímero en crecimiento del catalizador al agente de transporte. De forma deseable, el intermedio formado entre el agente de transporte de cadena y la cadena de polimerilo es suficientemente estable de forma que la terminación de cadena sea relativamente rara. En la práctica, los restos de transporte de cadena adecuados incluyen preferiblemente centros metálicos derivados de un metal seleccionado de los grupos 2-14 de la Tabla Periódica de los Elementos y que tienen una o más valencias disponibles capaces de enlazar de forma
- 20 reversible a una cadena polimérica en crecimiento preparada mediante un catalizador de polimerización de coordinación. De forma deseable, al menos 0,5 por ciento, preferiblemente al menos 1 por ciento, más preferiblemente al menos 2 por ciento y lo más deseablemente al menos 3 por ciento y hasta 50, 90, 95 o incluso 99 por ciento, del polímero resultante del uso de un agente de transporte contiene bloques resultantes de la incorporación del agente de transporte en las cadenas poliméricas en crecimiento.

- 25 El término, "agente de transporte multi-centrado" se refiere a un compuesto o molécula que contiene más de uno, preferiblemente 2 o 3, restos de transporte de cadena unidos por un grupo de unión polivalente. Al mismo tiempo que el resto de transporte de cadena se une a la cadena polimérica en crecimiento, el grupo de unión polivalente que permanece después de la pérdida de los restos de transporte de cadena se incorpora o se une de otra forma a dos o más sitios catalíticos activos, formando así una composición catalítica que contiene dos o más sitios de polimerización de coordinación activos capaces de inserción polimérica al extremo del grupo de unión polivalente.
- 30 De forma deseable, al menos el 0,5 por ciento, preferiblemente al menos 1 por ciento, más preferiblemente al menos 2 por ciento y lo más deseablemente al menos 3 por ciento y hasta 50, 90, 95 o incluso 99 por ciento, de un componente polimérico de mayor peso molecular está presente en las mezclas poliméricas preparadas mediante el uso de un agente de transporte multi-centrado o formado por el uso del mismo.

- 35 El término, "agente de transporte polimerizable" se refiere a un agente de transporte, que incluye un agente de transporte multi-centrado, en donde el resto transferido a un sitio catalítico activo incluye un segmento polimerizable o bien solo o unido a un centro metálico u otra funcionalidad de transporte. Los ejemplos incluyen compuestos o complejos que comprenden insaturación etilénica tal como grupos vinilo, que incluyen grupos de polivinilo, tal como funcionalidad dieno o divinilfenileno conjugado o no conjugado. Dicha funcionalidad polimerizable puede
- 40 polimerizarse también con monómeros polimerizables de adición en la mezcla de reacción o bien antes o después de la ocurrencia de un intercambio de transporte. Una vez polimerizado en una cadena de polímero, la parte de transporte de cadena (tal como un centro metálico) del agente de transporte puede intercambiar con un sitio catalítico o permanecer unido al agente de transporte de cadena hasta la terminación se da. En el suceso primero, el agente de transporte polimerizable permanece unido a la cadena polimérica resultante mientras el polímero continua formándose por medio del sitio catalítico intercambiado además de cualquier otros sitios catalíticos activos restantes.
- 45

- Mientras se une a la cadena polimérica en crecimiento, el agente de transporte (excepto para agentes de transporte polimerizable) deseablemente no altera la estructura polimérica o incorpora monómero adicional. Esto es, el agente de transporte no posee también propiedades catalíticas significativas para la polimerización de interés. Además, el agente de transporte forma un metal-alquilo u otro tipo de interacción con el resto polimérico, interrumpiendo así la
- 50 polimerización hasta que se da la transferencia del resto polimérico a otro sitio catalizador de polimerización activo. Bajo ciertas circunstancias, la región polimérica formada posteriormente posee una propiedad física o química distinguible, tal como una identidad de monómero o comonómero diferente, una diferencia en distribución de composición de comonómero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-error u otra propiedad, que el polímero formado en otros momentos durante la polimerización. Repeticiones posteriores del procedimiento anterior pueden
- 55 dar por resultado la formación de segmentos o bloques que tienen propiedades diferentes, o una repetición de una composición polimérica formada anteriormente, dependiendo de las velocidades de intercambio de polimerilo, número de reactores o zonas en un reactor, transporte entre los reactores o zonas, números de catalizadores diferentes, gradiente de monómero en el(los) reactor(es), u otros factores que influyen la polimerización. Los polímeros de la invención se caracterizan deseablemente por al menos dos bloques o segmentos individuales que
- 60 tienen una diferencia en composición y/o una distribución de longitud de bloque más probable. Más preferiblemente, los bloques individuales tienen la composición alterada en el polímero y un PDI (M_w/M_n) mayor que 1,2,

preferiblemente mayor que 1,5. La composición polimérica entera típicamente tiene un PDI mayor que 1,8, o incluso mayor que 2,0 y hasta 20, generalmente hasta 10.

El procedimiento de la invención que emplea un agente de transporte de cadena polimerizable y dos catalizadores puede elucidarse adicionalmente por referencia a la Figura 1, donde se ilustra una mezcla monomérica de etileno, 1 y un agente de transporte polimerizable, 3 que contiene un grupo vinilo polimerizable y un grupo funcional de transporte de cadena de cadena, M', tal como un centro metálico, unido por un grupo ligando divalente, L. Dos catalizadores, C y C' capaces de preparar polímeros diferenciados, representados por (~~~~) y (~~~~), respectivamente, están también presentes en el reactor.

En la etapa 1) el PSA se polimeriza por medio del grupo funcional polimerizable en la cadena polimérica en crecimiento mediante uno de los catalizadores (C) para formar un copolímero de etileno/PSA aleatorio que contiene funcionalidad de transporte de cadena colgante L-M'. Un copolímero similar formado por catalizador C' no se representa. Alternativamente, el catalizador C' puede ser incapaz de incorporar comonomero. Esto es, los catalizadores pueden seleccionarse en base de la capacidad de incorporación con respecto al agente de transporte polimerizable, si se desea, de manera que solo uno de los catalizadores incorpora cantidades significativas de PSA y el otro produce un bloque homopolímero de etileno altamente cristalino. En la etapa 2) el transporte de cadena tiene lugar para sustituir la funcionalidad del centro metálico, M' por el catalizador C'. Los intercambios similares con restos de catalizador C pueden darse también, aunque no se representan. El procedimiento establece un centro de ramificación en la cadena polimérica cada vez que un resto polimerizable se transfiere a un sitio catalítico activo. Las etapas 1) y 2) pueden darse en la secuencia opuesta al mismo efecto. Adicionalmente, el transporte de cadena ilustrado en la etapa 2) puede darse una o varias veces con uno o varios centros catalíticos activos antes o después de que se dé la incorporación en una cadena polimérica. No todos los catalizadores necesitan ser igualmente activos en este procedimiento de intercambio, que está limitado al equilibrio, y una variedad de ligandos de agente de transporte (que son centros metálicos que contienen varios remanentes de polímero formado en varias etapas de adición polimérica) pueden transferirse al sitio catalítico activo, dependiendo de si PSA se añade continuamente durante la polimerización, si el reactor se opera bajo condiciones de polimerización en carga o continuo, si el reactor se opera en reactor de flujo de pistón o como bien mezclado, y otras condiciones elegidas por el operador, dando por resultado así la posible formación de numerosas especies poliméricas diferentes.

En la etapa 3, se da la polimerización continuada donde un sitio catalítico activo, C o C' existe después de un intercambio PSA. Esto da por resultado la formación de copolímeros ramificados, opcionalmente que tienen bloques poliméricos diferenciados si ambos catalizadores C y C' están presentes en la misma cadena polimérica. El procedimiento puede repetirse cualquier número de veces mientras la polimerización y condiciones de transporte se mantienen en el reactor. Los bloques poliméricos respectivos formados por catalizadores C y C' pueden distinguirse tal como por nivel de incorporación de comonomero, tacticidad, Mw u otra propiedad polimérica. En la etapa 4, la terminación de la polimerización y procedimientos de transporte, tal como por adición de un compuesto polar, da por resultado la formación de un polímero ramificado según la invención. El punto de ramificación resulta del remanente del PSA, con un esqueleto y ramas de diferentes tipos de polímero debido a los diferentes sitios de catalizadores activos.

Aunque no se ilustra, el experto reconocerá que la incorporación ilustrada en la etapa 1) puede darse múltiples veces a lo largo de un esqueleto polimérico para dar una estructura polimérica tipo peine, ramificada de forma múltiple. Además, si el catalizador C' se selecciona de manera que el PSA se incorpora en el polímero resultante formado a partir de ese catalizador y/o si las cadenas poliméricas formadas a partir del transporte de incorporación inicial con cualquier catalizador, entonces resultarán algunas cadenas poliméricas con una morfología rama en rama. Polímeros adicionales tales como polímeros no ramificados formados por catalizadores C y C' solos (no representados) pueden estar presentes en la mezcla de reacción también.

Bajo condiciones de polimerización uniforme, los bloques poliméricos en crecimiento son esencialmente homogéneos, mientras el tamaño del bloque polimérico conforma una distribución de tamaños, deseablemente una distribución más probable. Si se emplean condiciones de polimerización diferentes tal como gradientes monoméricos, reactores múltiples que operan bajo diferentes condiciones de procedimiento, etcétera, los segmentos poliméricos respectivos pueden también distinguirse en base a diferencias en propiedades químicas o físicas. El transporte de cadena y crecimiento adicional puede continuar en la manera anterior para cualquier número de ciclos. Sin embargo, puede verse fácilmente que la mezcla de producto resultante contiene al menos algún polímero ramificado, que incluye, en algunos casos, el polímero ramificado múltiple y las ramas que son en sí mismas ramificadas de forma múltiple.

En la Figura 2, se ilustra un copolímero de bloque multi-ramificado, tal como podría prepararse usando uno o más catalizadores, un monómero, tal como etileno o propileno, o una mezcla de monómeros tal como etileno y una α -olefina C₃₋₈, además de un agente de transporte polimerizable. El polímero comprende un copolímero aleatorio del monómero o monómeros y el agente de transporte de cadena polimerizable, 10, que contiene numerosos puntos de ramificación, 12, provocados por inserción de PSA como se explica anteriormente. Bajo condiciones de polimerización homogéneas el polímero formado durante polimerización continuada, esto es todos los segmentos poliméricos, 14, son esencialmente idénticos, aunque los pesos moleculares de los mismos pueden variar. El

copolímero ramificado contiene segmentos distinguibles múltiples, tal como no ramificados, ramificados o ramificados múltiples, como se trata anteriormente.

El producto polimérico puede recuperarse por terminación, tal como por reacción con agua u otra fuente de protones, o funcionalizarse, si se desea, formando grupos vinilo, hidroxilo, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ionomérico u otros grupos funcionales terminales, donde se sitúa un centro metálico terminal, 16. De forma alternativa, los segmentos poliméricos pueden acoplarse con un agente de acoplamiento polifuncional, no representado, especialmente un agente de acoplamiento difuncional tal como diclorodimetilsilano, diisocianato de tolieno o dicloruro de etileno, y recuperarse.

El experto apreciará que el presente agente de transporte polimerizable puede contener más de un grupo polimerizable, tal como un agente de transporte sustituido con divinilo. Esto da por resultado la formación de una matriz reticulada, aunque para procedimientos poliméricos generales, no se desea el reticulado, y de hecho, una ventaja de la presente invención es la falta relativa de polímero reticulado o formación de gel. Además, cualquiera de los procedimientos actuales pueden emplear también un agente de transporte multi-centrado que contiene inicialmente 2, 3, 4 o incluso más centros activos, dando por resultado la formación de mezclas poliméricas que contienen alguna cantidad de un polímero que tiene aproximadamente doble, triple, cuádruple u otro múltiplo del peso molecular del polímero restante y una morfología lineal, ramificado o en estrella.

De forma ideal, la velocidad de transporte de cadena es equivalente a o más rápida que la velocidad de terminación polimérica, incluso hasta 10 o incluso 100 veces más rápida que la velocidad de terminación polimérica y significativa con respecto a la velocidad de polimerización. Los agentes de transporte preferidos sufren transferencia metálica a velocidades suficientes para proporcionar de 0,1 a 10 ramas poliméricas por 1000 carbonos. Esto permite la formación de cantidades significativas de cadenas poliméricas ramificadas terminadas con agentes de transporte de cadena y capaces de inserción monomérica continuada que lleva a cantidades significativas de copolímero altamente ramificado.

Seleccionando diferentes agentes de transporte o mezclas de agentes con un catalizador, alternando la composición comonomérica, temperatura, presión, agente de terminación de cadena opcional tal como H_2 , u otras condiciones de reacción, mediante el uso de reactores o zonas separadas de un reactor que opera bajo condiciones de flujo por pistón, pueden prepararse productos poliméricos ramificados que tienen segmentos de densidad variable o concentración de comonomero, contenido de monómero y/u otra propiedad distintiva.

Además, pueden formarse también ciertas cantidades de un copolímero aleatorio convencional coincidente con la formación de la presente composición polimérica, dando por resultado una mezcla de resina. Por selección apropiada de catalizador y agente de transporte polimerizable, pueden obtenerse todos los copolímeros ramificados de forma múltiple que contiene segmentos o bloques o mezclas poliméricas relativamente grandes de lo anterior con más copolímeros aleatorios.

Polímeros altamente deseados según la presente invención comprenden poliolefinas ramificadas, especialmente copolímeros ramificados de forma múltiple de etileno y un comonomero C_{3-8} que contiene arquitectura de copolímero de pseudo-bloque. Polímeros adicionales altamente deseables tienen un tipo peine de arquitectura polimérica. Esto es, el polímero contiene al menos algún polímero de esqueleto que contiene puntos múltiples de ramificación, cada uno comprendiendo un polímero que carece de cantidades significativas de ramificación de cadena larga. Dicho polímero puede formarse en una realización añadiendo el PSA solo en las etapas iniciales de una polimerización continua, especialmente a un reactor que opera bajo condiciones de flujo de pistón. Un ejemplo de dicho polímero en peine se ilustra en la Figura 3, en donde el segmento 20 de esqueleto de copolímero aleatorio, que tiene puntos de ramificación, 22, formado por incorporación de PSA y segmentos relativamente lineales 24, formados en la ausencia esencial de PSA, se representan.

Agentes de transporte adecuados, si se emplean en la adición a un agente de transporte polimerizable, incluyen compuestos metálicos o complejos de metales de Grupos 1-13, preferiblemente Grupo 1, 2, 12 o 13 de la Tabla Periódica de Elementos, que contienen al menos un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , preferiblemente compuestos de aluminio, galio o zinc sustituido con hidrocarbilo, que contienen de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, y productos de reacción del mismo con una base de Lewis neutra u otro grupo de estabilización. Los grupos hidrocarbilo preferidos son grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo C_{2-8} lineales o ramificados. Los agentes de transporte más preferidos para usar en la presente invención son los compuestos de trialkilaluminio y dialquilzinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilzinc. Agentes de transporte adecuados adicionales incluyen el producto de reacción o mezcla formado por la combinación de los compuestos organometálicos anteriores, preferiblemente un compuesto de trialkil (C_{1-8})-aluminio o dialquil (C_{1-8})-zinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio o dietilzinc, con menos de una cantidad estequiométrica (respecto al número de grupos hidrocarbilo) de un compuesto de amina secundaria o hidroxilo, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina) o 2,6-difenilfenol. De forma deseable, se usa suficiente reactivo de amina o hidroxilo de manera que queda un grupo hidrocarbilo por átomo de metal. Los productos de reacción principales de las combinaciones anteriores más deseados para usar en la presente invención como agentes de transporte son

di(bis(trimetilsilil)amida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de i-propilaluminio y di(piridinil-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)siloxano) de i-butilaluminio, bis(di(trimetilsilil)amida) de i-butilaluminio, di(piridin-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc y (t-butóxido) de etilzinc.

Los agentes de transporte preferidos poseen las velocidades de transferencia mayores de transferencia de polímero además de las eficiencias de transferencia mayores (incidencias reducidas de terminación de cadena). Dichos agentes de transporte pueden usarse en concentraciones reducidas y obtener todavía el grado deseado de transporte. Muy adecuadamente, se emplean agentes de transporte de cadena con un sitio de intercambio único debido al hecho de que el peso molecular efectivo del polímero en el reactor se disminuye, reduciendo de este modo la viscosidad de la mezcla de reacción y por consiguiente reduciendo los costes de operación.

Los agentes de transporte multi-centrados adecuados para usar en esta memoria son compuestos o complejos que contienen dos o más restos de transporte de cadena por molécula que son capaces de formar interacciones electrónicas reversibles con cadenas poliméricas preparadas mediante un catalizador de polimerización de coordinación. Además, el remanente multi-centrado formado por la pérdida de los restos de transporte de cadena debe ser capaz de interacción con una composición catalítica activa, dando por resultado en último lugar el crecimiento polimérico a dos o más sitios del remanente. Los agentes de transporte multi-centrados preferidos son compuestos que corresponden a la fórmula: $(M')_m L'$ en donde M' es un resto de transporte de cadena, preferiblemente un derivado monovalente de un agente de transporte de cadena formado por separación de un grupo de unión, L' , y m es un número entero de 2 a 6, preferiblemente 2 o 3. Grupos L' preferidos son grupos orgánicos, especialmente grupos hidrocarburo o hidrocarburo sustituido de forma inerte, lo más preferiblemente grupos alcañil o alcañil y derivados sustituidos de forma inerte de los mismos. Un grupo L' más preferido es hidrocarbilenos C_{2-20} . Ejemplos específicos de grupos M' adecuados incluyen radicales de zinc o aluminio monovalente y complejos de los mismos que contienen base de Lewis, lo más preferiblemente $-Zn(PG)$ y $-Al(PG)_2$, en donde PG es un grupo protector, preferiblemente un grupo seleccionado de hidrógeno, halo, hidrocarbilo, tri(hidrocarbilo)sililo, hidrocarbilo halo-sustituido y tri(hidrocarbilo)sililo halo-sustituido. El experto apreciará que las especies M' y L' anteriores se cree que son especies cargadas temporales que se forman *in situ* durante una polimerización en esta memoria y no pueden aislarse o recuperarse de forma separada.

Ejemplos de los agentes de transporte multi-centrados anteriores incluyen: (1,2-etileno)di(zinccloruro), (1,2-etileno)di(zincbromuro), (1,2-etileno)di(etilzinc), (1,2-etileno)bis(trimetilsililzinc), (1,4-butileno)di(zinccloruro), (1,4-butileno)di(zincbromuro), (1,4-butileno)di(etilzinc), (1,4-butileno)bis(trimetilsililzinc), bis(1,2-etilenodizinc), bis(1,3-propilenodizinc), bis(1,4-butilenodizinc), metiltri(1,2-etilenozincbromuro), (1,2-etileno)bis(dicloroaluminio) y (1,2-etileno)bis(diethylaluminio).

Agentes de transporte polimerizable adecuados son compuestos que incluyen al menos una funcionalidad polimerizable en un ligando o grupo unido a un grupo funcional de agente de transporte, M' . Por consiguiente, dichos compuestos pueden representarse mediante la fórmula: $(M')_m L$, en donde M' y m son como se definen anteriormente, y L es una funcionalidad polimerizable. Los grupos L preferidos incluyen grupos hidrocarbilo etilénicamente insaturados, especialmente grupos hidrocarbilo o hidrocarbilenos sustituidos con vinilo, unidos a uno o más centros metálicos, opcionalmente que contienen sustituyentes adicionales para equilibrar la carga. Agentes de transporte polimerizables adecuados incluyen aunque no están limitados a: vinilmetilzinc, (2-propeno-1-il)metilzinc, (2-buten-2-il)metilzinc, (2-buten-3-il)metilzinc, (3-buten-1-il)metilzinc, (1-buten-2-il)metilzinc, (1,3-butadieno-1-il)metilzinc, 1,4-difenil-(1,2,3,4- η^4 -1,3-butadieno)bencilzinc, di(3-buten-1-il)zinc, (p-vinilbencil)metilzinc, (7-octenil)metilzinc, di(7-octenil)zinc, dialilzinc, (vinil)etilzinc, (p-vinilbencil)etilzinc, (vinil)1-dodecilzinc, (2-propen-1-il)(trimetilsililmetil)zinc, (1,4-butileno)di((2-propen-1-il)zinc), bromuro de 5-hexenilzinc, (2-propen-1-il)dimetilaluminio, bromuro de di(2-propen-1-il)aluminio, di(5-hexenil)zinc, 5-hexeniletizinc y (5-hexenil)t-butilzinc.

Catalizadores

Los catalizadores adecuados para usar en esta memoria incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que se adapte para preparar polímeros de la composición o tipo deseados. Pueden emplearse catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos. Los ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen las composiciones bien conocidas de Ziegler-Natta, especialmente los haluros de metales del Grupo 4 soportados en haluros de metales del Grupo 2 o haluros y alcóxidos mezclados y los bien conocidos catalizadores con base de cromo o vanadio. Sin embargo, preferiblemente, por facilidad de uso y para la producción de segmentos poliméricos de peso molecular estrecho en disolución, los catalizadores para usar en esta memoria son catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o complejo metálico relativamente puro, especialmente los compuestos o complejos basados en metales seleccionados de los Grupos 3-15 de la serie de los lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos.

Los complejos metálicos preferidos para usar en esta memoria incluyen complejos de metales seleccionados de grupos 3 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos que contienen uno o más ligandos unidos con enlaces π ,

deslocalizados, o ligandos de base de Lewis polivalentes. Los ejemplos incluyen metalloceno, semi-metalloceno, de geometría restringida, y piridilamina polivalente, u otros complejos de base poliquelante. Los complejos se representan genéricamente por la fórmula: $MK_kX_xZ_z$, o un dímero del mismo, en donde

5 M es un metal seleccionado de los Grupos 3-15, preferiblemente 3-10, más preferiblemente 4-10, y lo más preferiblemente del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos;

K, independientemente en cada caso, es un grupo que contiene electrones π deslocalizados o uno o más pares de electrones a través de los cuales K se enlaza a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, opcionalmente dos o más grupos K pueden unirse conjuntamente formando una estructura en puente, y opcionalmente además uno o más grupos K pueden enlazarse a Z, a X o tanto a Z como a X;

10 X, independientemente en cada caso, es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X pueden enlazarse conjuntamente formando así un grupo aniónico divalente o polivalente, y, más opcionalmente, uno o más grupos X y uno o más grupos Z se pueden enlazar conjuntamente formando así un resto que está enlazado de forma covalente a M y coordinado a éste;

15 Z, independientemente en cada caso, es un ligando neutro, dador de base de Lewis, de hasta 50 átomos distintos del hidrógeno y que contiene al menos un par electrónico no compartido a través del cual Z se coordina a M;

k es un número entero de 0 a 3;

x es un número entero de 1 a 4;

z es un número de 0 a 3; y

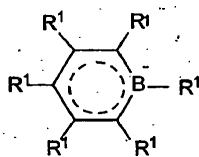
la suma, $k+x$, es igual al estado de oxidación formal de M.

20 Los complejos metálicos adecuados incluyen los que contienen de 1 a 3 grupos de ligando aniónico o neutro unidos por enlaces π , que pueden ser grupos de ligando aniónico deslocalizado, unidos por enlaces π , cíclico o no cíclico. Ejemplos de tales grupos unidos por enlaces π son los grupos dieno y dienilo conjugados o no conjugados, cíclicos o no cíclicos, grupos alilo, grupos boratabenceno y grupos fosfol y areno. Por el término "unidos por enlaces π " se entiende que el grupo ligando está unido al metal de transición compartiendo electrones de un enlace π parcialmente deslocalizado.

30 Cada átomo en el grupo deslocalizado unidos por enlaces π puede estar sustituido independientemente con un radical elegido entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, heteroátomos sustituidos con hidrocarbilo en donde el heteroátomo se seleccione del Grupo 14-16 de la Tabla Periódica de los Elementos, y dichos radicales de heteroátomo sustituidos con hidrocarbilo pueden estar adicionalmente sustituidos con un resto que contiene un heteroátomo de los Grupos 15 o 16. Además, dos o más de dichos radicales pueden formar juntos un sistema anular condensado, que incluye sistemas anulares condensados parcial o completamente hidrogenados, o pueden formar un metalociclo con el metal. Incluidos dentro del término "hidrocarbilo" están los radicales alquilo C_{1-20} lineales, ramificados y cíclicos, radicales aromáticos C_{6-20} , radicales aromáticos sustituidos con alquilo C_{7-20} y radicales alquilo sustituidos con arilo C_{7-20} . Los radicales de heteroátomo sustituidos con hidrocarbilo adecuados incluyen radicales mono, di y trisustituidos de boro, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo u oxígeno en donde cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinilo, trimetilsililo, trietilsililo, t-butildimetilsililo, metildi(t-butil)sililo, trifenilgermilo y trimetilgermilo. Ejemplos de restos que contienen heteroátomos de los Grupos 15 o 16 incluyen restos amino, fosfino, alcoxi o alquiltio o derivados divalentes de los mismos, por ejemplo grupos amida, fosfito, alquilenoxi o alquilentio unidos al metal de transición o metal lantánido, y unidos al grupo hidrocarbilo, grupo unido por enlaces π o heteroátomo sustituido con hidrocarbilo.

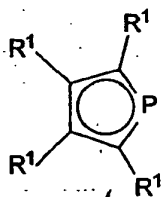
45 Ejemplos de grupos adecuados aniónicos deslocalizados, unidos por enlaces π , incluyen grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, pentadienilo, ciclohexadienilo, dihidroantracenilo, hexahidroantracenilo, decahidroantracenilo, grupos fosfol y boratabencilo, además de derivados inertemente sustituidos de los mismos, especialmente derivados sustituido con hidrocarbilo C_{1-10} o sustituido con tris-(hidrocarbilo C_{1-10})sililo de los mismos. Grupos aniónicos preferidos deslocalizados, unidos por enlaces π son ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, tetrametilsililciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, 1-indacenilo, 3-pirrolidinoinden-1-ilo, 3,4-(ciclopenta(f)fenantren-1-ilo y tetrahidroindenilo.

50 Los ligandos de boratabencenilo son ligandos aniónicos que son análogos que contienen boro a benceno. Se conocen anteriormente en la técnica, que se han descrito por G. Herberich, et al., en *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995). Los ligandos de boratabencenilo preferidos corresponden a la fórmula:



donde R^1 es un sustituyente inerte, preferiblemente seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, halógeno o germilo, teniendo dicho R^1 hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, y opcionalmente pueden unirse conjuntamente dos grupos R^1 adyacentes. En complejos que implican derivados divalentes de dichos grupos unidos con enlaces π deslocalizados, uno de sus átomos está unido mediante un enlace covalente o un grupo divalente unido covalentemente a otro átomo del complejo formando así un sistema en puente.

Los fosfoles son ligandos aniónicos que son análogos que contiene fósforo a un grupo ciclopentadienilo. Se conocen anteriormente en la técnica que se ha descrito por el documento WO 98/50392, entre otras. Los ligandos de fosfol preferidos corresponden a la fórmula:



en donde R^1 es como se define anteriormente.

Los complejos preferidos de metal de transición para usar en la presente invención corresponden a la fórmula: $MK_kX_xZ_z$, o un dímero de la misma, en donde:

M es un metal del Grupo 4;

K es un grupo que contiene electrones π deslocalizados mediante los cuales K está unido a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, opcionalmente dos grupos K pueden estar unidos entre sí formando una estructura en puente, y opcionalmente además un K puede estar unido a X o Z;

X en cada caso es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X y uno o más grupos K están unidos entre sí para formar un ciclo metálico, y opcionalmente además, uno o más grupos X y uno o más grupos Z están enlazados entre sí formando así un resto que está enlazado covalentemente a M y coordinado a éste;

Z, independientemente en cada caso, es un ligando neutro, dador base de Lewis de hasta 50 átomos distintos del hidrógeno y que contiene al menos un par electrónico no compartido a través del cual Z se coordina a M;

k es un número entero de 0 a 3;

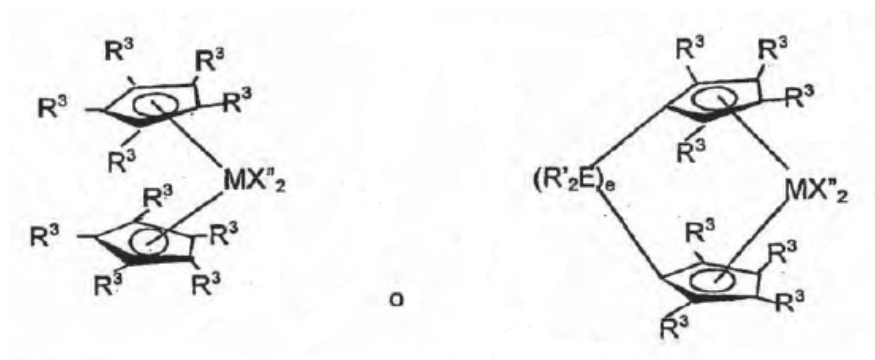
x es un número entero de 1 a 4;

z es un número de 0 a 3; y

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

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

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



en donde:

M es titanio, zirconio o hafnio, preferiblemente zirconio o hafnio, en el estado de oxidación formal +2 o +4;

5 R^3 , independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R^3 hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o grupos R^3 adyacentes que forman juntos un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando así un sistema anular condensado, y

10 X^n , independientemente en cada caso, es un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos X^n juntos forman un grupo ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos distintos del hidrógeno o juntos son un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos distintos del hidrógeno unido a M mediante electrones π deslocalizados, con lo cual M está en el estado de oxidación formal +2, y

R' , E y e son tal como se definen anteriormente.

Ejemplos de ligandos unidos mediante puente que contienen dos grupos unidos por enlace π son:

dimetilbis(ciclopentadienil)silano, dimetilbis(tetrametilciclopentadienil)silano,

15 dimetilbis(2-etilciclopentadien-1-il)silano, dimetilbis(2-t-butilciclopentadien-1-il)silano,

2,2-bis(tetrametilciclopentadienil)propano, dimetilbis(inden-1-il)silano,

dimetilbis(tetrahidroinden-1-il)silano, dimetilbis(flouren-1-il)silano,

dimetilbis(tetrahidrofluoren-1-il)silano, dimetilbis(2-metil-4-fenilinden-1-il)-silano,

dimetilbis(2-metilinden-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(fluoren-1-il)silano,

20 dimetil(ciclopentadienil)(octahidrofluoren-1-il)silano,

dimetil(ciclopentadienil)(tetrahidrofluoren-1-il)silano, (1,1,2,2-tetrametil)-1,2-bis(ciclopentadienil)disilano, (1,2-bis(ciclopentadienil)etano y dimetil(ciclopentadienil)-1-(fluoren-1-il)metano.

25 Los grupos X^n preferidos se seleccionan de los grupos hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, halohidrocarbilo, halosililo, sililhidrocarbilo y aminohidrocarbilo, o dos grupos X^n juntos forman un derivado divalente de un dieno conjugado, o también juntos forman un dieno conjugado unido con enlace π neutro. Los grupos X^n más preferidos son grupos hidrocarbilo C_{1-20} .

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

bis(ciclopentadienil)zirconio dimetilo,

bis(ciclopentadienil)zirconio dibencilo,

30 bis(ciclopentadienil)zirconio metilbencilo,

bis(ciclopentadienil)zirconio metilfenilo,

bis(ciclopentadienil)zirconio difenilo,

bis(ciclopentadienil)titanio alilo,

bis(ciclopentadienil)zirconio metilmetóxido,

- bis(ciclopentadienil)zirconio metilcloruro,
- bis(pentametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
- bis(pentametilciclopentadienil)titanio dimetilo,
- bis(indenil)zirconio dimetilo,
- 5 indenilfluorenilzirconio dimetilo,
- bis(indenil)zirconio metil(2-(dimetilamino)bencilo),
- bis(indenil)zirconio metiltrimetilsililo,
- bis(tetrahidroindenil)zirconio metiltrimetilsililo,
- bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilbencilo,
- 10 bis(pentametilciclopentadienil)zirconio dibencilo,
- bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilmetóxido,
- bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilcloruro,
- bis(metiletilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
- bis(butilciclopentadienil)zirconio dibencilo,
- 15 bis(t-butilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
- bis(etiltetrametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
- bis(metilpropilciclopentadienil)zirconio dibencilo,
- bis(trimetilsililciclopentadienil)zirconio dibencilo,
- dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconio dimetilo,
- 20 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) alilo
- dicloruro de dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)zirconio,
- (metilenbis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo,
- (metilenbis(n-butilciclopentadienil)titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo,
- 25 dimetilsililbis(indenil)zirconio bencilcloruro,
- dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo,
- dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo,
- dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio-1,4-difenil-1,3-butadieno,
- dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- 30 dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
- dimetilsililbis(fluorenil)zirconio dimetilo,
- dimetilsililbis(tetrahidrofluorenil)zirconio bis(trimetilsililo),
- (isopropilideno)(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio dibencilo, y
- 35 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluorenil)zirconio dimetilo.

Una clase adicional de complejos metálicos usados en la presente invención corresponde a la fórmula anterior: MKZ_zX_x , o un dímero de la misma, en donde M, K, X, x y z son como se definen anteriormente, y Z es un sustituyente de hasta 50 átomos distintos del hidrógeno que junto con K forma un metalociclo con M.

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

Más específicamente esta clase de complejos de metal del Grupo 4 usados según la presente invención incluyen los "catalizadores de geometría restringida" que corresponden a la fórmula:



en donde:

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

K^1 es un grupo de ligando deslocalizado unido por enlaces π opcionalmente sustituido con desde 1 hasta 5 grupos R^2 ,

- 15 R^2 , independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R^2 hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o grupos R^2 adyacentes forman juntos un derivado divalente (esto es, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo), formando así un sistema anular condensado,

- 20 cada X es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbilo o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos X juntos forman un dieno conjugado C_{5-30} neutro o un derivado divalente del mismo;

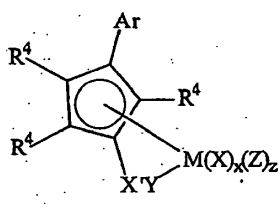
x es 1 o 2;

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

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

- 25 R' , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo seleccionado de sililo, hidrocarbilo, hidrocarbilo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 30 átomos de carbono o silicio.

Ejemplos específicos de los anteriores complejos metálicos con geometría restringida incluyen compuestos correspondientes a la fórmula:



en donde,

- 30 Ar es un grupo arilo de 6 a 30 átomos distintos del hidrógeno;

- 35 R^4 , independientemente en cada caso, es hidrógeno, Ar, o un grupo distinto de Ar seleccionado de hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililgermilo, haluro, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, bis(trihidrocarbilsilil)amino, di(hidrocarbilsilil)amino, hidrocarbilsililamino, hidrocarbilsililimino, di(hidrocarbilsilil)fosfina, hidrocarbilsililfosfina, hidrocarbilsulfuro, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilo-sustituido, hidrocarbilo trihidrocarbilsilil-sustituido, hidrocarbilo trihidrocarbilsililo-sustituido, hidrocarbilo bis(trihidrocarbilsilil)amino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilsilil)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilsilil)fosfina-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililfosfina-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsulfuro-sustituido, teniendo dicho grupo R hasta 40 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^4 adyacentes pueden unirse entre sí formando un grupo policíclico de anillos condensados;

- 40 M es titanio;

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

Y es -O-, -S-, -NR⁵-, -PR⁵-; -NR⁵₂ o -PR⁵₂;

R⁵, independientemente en cada caso, es hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo, teniendo dicho R⁵ hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R⁵ o R⁵ junto con Y o Z forman un sistema anular;

- 5 R⁶, independientemente en cada caso, es hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, -NR⁵₂ y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R⁶ hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R⁶ o R⁶ junto con Z forma un sistema anular;

Z es un dieno neutro o una base de Lewis monodentada o polidentada opcionalmente enlazada a R⁵, R⁶ o X;

- 10 X es hidrógeno, un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos X están unidos entre sí formando así un grupo ligando divalente;

x es 1 o 2; y

z es 0, 1 o 2.

Ejemplos preferidos de los anteriores complejos metálicos están sustituidos tanto en la posición 3 como en la 4 de un grupo ciclopentadienilo o indenilo con un grupo Ar.

- 15 Ejemplos de los anteriores complejos metálicos incluyen:

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

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

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

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

- 20 (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 30 (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

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

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

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

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

- 35 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

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

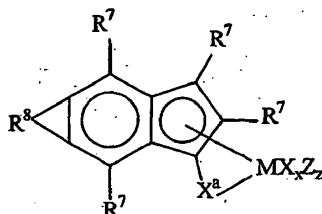
dicloruro de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,

(3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

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

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

Ejemplos adicionales de complejos metálicos adecuados para usar en esta memoria son complejos policíclicos correspondientes a la fórmula:



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

R⁷, independientemente en cada caso, es hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilen-fosfino, hidrocarbilsulfuro, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilo-sustituido, hidrocarbilo silil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)fosfino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilen-fosfino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsulfuro-sustituido, teniendo dicho grupo R⁷ hasta 40 átomos sin contar el hidrógeno, y opcionalmente dos o más de los grupos anteriores pueden formar juntos un derivado divalente;

R⁸ es un grupo divalente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que forma un sistema condensado con el resto del complejo metálico, conteniendo dicho R⁸ de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno;

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

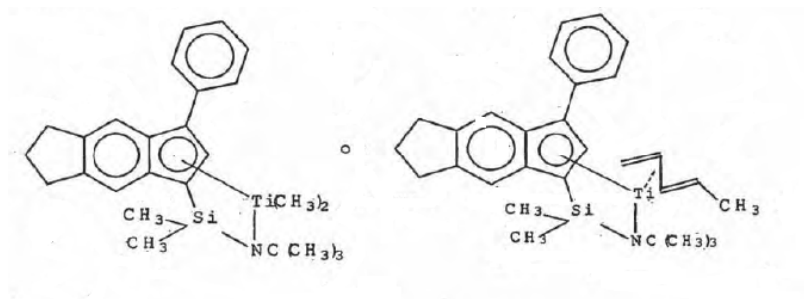
X es un grupo de ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos, con exclusión de la clase de ligandos que son grupos de ligando cíclicos, deslocalizados, unidos por enlace π y opcionalmente dos grupos X forman juntos un grupo de ligando divalente;

Z, independientemente en cada caso, es un compuesto de unión neutro, que tiene hasta 20 átomos;

x es 0, 1 o 2; y

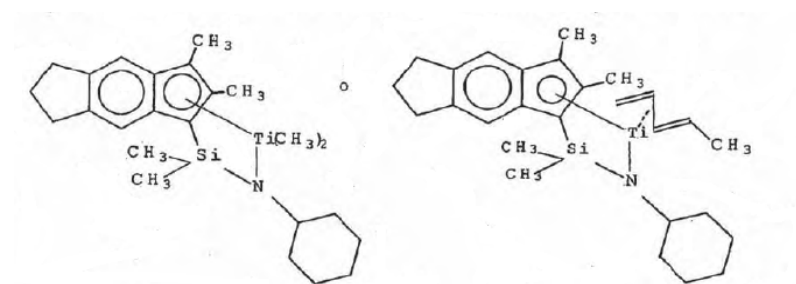
z es cero o 1.

Ejemplos preferidos de dichos complejos son complejos de s-indecenilo 3-fenil-sustituídos correspondientes a la fórmula:

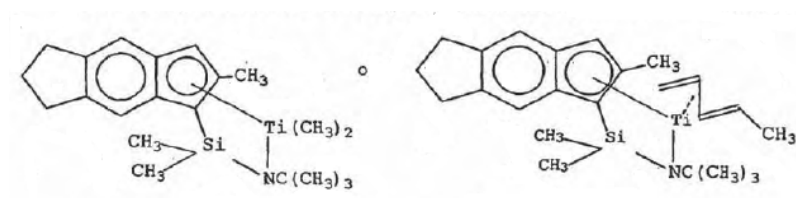


5

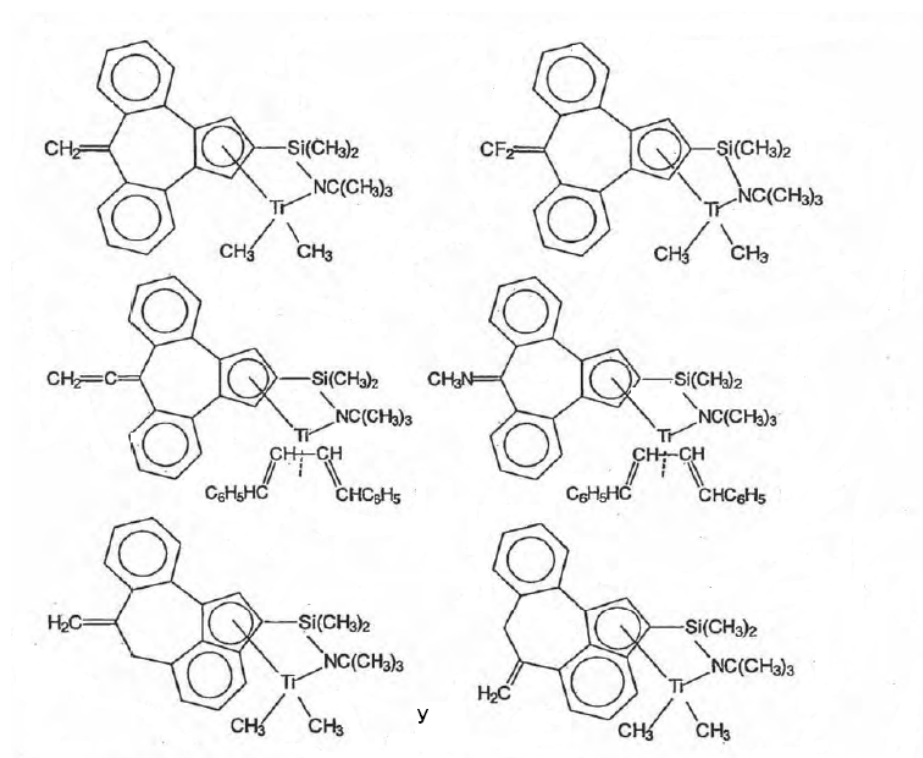
complejos de s-indecenilo 2,3-dimetil-sustituídos correspondientes a las fórmulas:



o complejos de s-indecenilo 2-metil-sustituídos correspondientes a las fórmulas:



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



Complejos metálicos específicos incluyen:

- (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- 5 (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
- 10 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- 15 dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- 20 (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodbenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,

(8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,

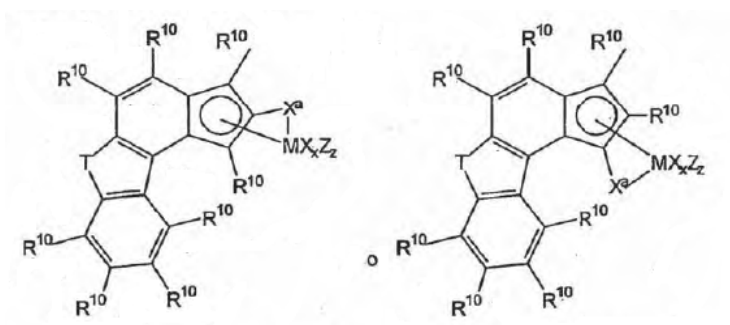
5 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,

dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),

(8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,

(8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo, y mezclas de los mismos, especialmente mezclas de isómeros posicionales.

10 Ejemplos ilustrativos adicionales de complejos metálicos para usar según la presente invención corresponden a la fórmula:



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

T es $-NR^9$ o $-O$;

15 R^9 es hidrocarbilo, sililo, germilo, dihidrocarbiliborilo o halohidrocarbilo o hasta 10 átomos sin contar el hidrógeno;

R^{10} , independientemente en cada caso, es hidrógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilenfosfino, hidrocarbilsulfuro, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilo, hidrocarbilo silil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)fosfino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenfosfino-sustituido, o hidrocarbilo hidrocarbilsulfuro-sustituido, teniendo dicho grupo R^{10} hasta 40 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos o más de los anteriores grupos R^{10} adyacentes pueden formar juntos un derivado divalente formando así un anillo condensado saturado o insaturado;

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

30 X es un grupo de ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos, con exclusión de la clase de ligandos que son grupos de ligando cíclico enlazados a M mediante electrones π deslocalizados o dos grupos X juntos son un grupo de ligando aniónico divalente;

Z, independientemente en cada caso, es un compuesto de unión neutro, que tiene hasta 20 átomos;

x es 0, 1, 2 o 3; y

z es 0 o 1.

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

40 Complejos metálicos ilustrativos de la fórmula anterior que pueden emplearse en la práctica de la presente invención incluyen adicionalmente los siguientes compuestos:

- (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- 5 dicloruro de (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo),
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- 10 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 dicloruro de (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,
- 15 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo,
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo),
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
- 20 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 dicloruro de (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo,
- 25 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo),
 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
- 30 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 dicloruro de (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),
 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,
 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo, y
 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo).
- 35 Los complejos metálicos del Grupo 4 ilustrativos que pueden emplearse en la práctica de la presente invención incluyen además:
 (terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dibencilo,
- 40 (terc-butilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo,

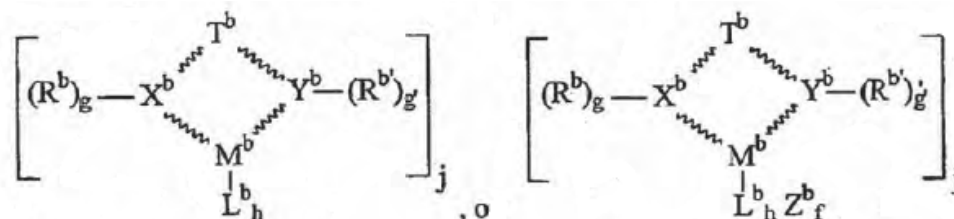
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -indenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo;
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5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

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

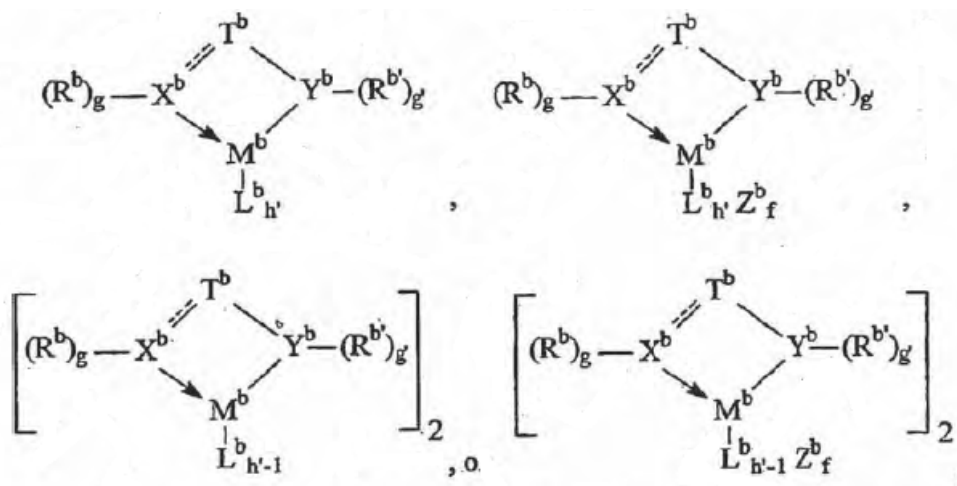
1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etanodiiltitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.

Otros complejos unidos por enlaces π deslocalizados, especialmente los que contienen metales distintos del Grupo 4, serán evidentes, por supuesto, para los expertos en la técnica, y se describen entre otros lugares en los documentos: WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 y en las patentes de EE. UU. 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704 y 5.470.993.

Ejemplos adicionales de complejos metálicos que se emplean de forma útil en esta memoria incluyen compuesto de base de Lewis polivalente que corresponden a la fórmula:



preferiblemente



donde T^b es un grupo en puente, que contiene preferiblemente 2 o más átomos distintos del hidrógeno,

X^b e Y^b se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo; más preferiblemente, tanto X^b como Y^b son nitrógeno,

R^b y $\text{R}^{b'}$, independientemente en cada caso, son hidrógeno o grupos hidrocarbilo C^{1-50} que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos o derivados inertemente sustituidos de los mismos. Ejemplos no limitantes de grupos R^b y $\text{R}^{b'}$ adecuados incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo, (poli)alquilarilo y cicloalquilo, así como derivados sustituidos con nitrógeno, fósforo, oxígeno y halógeno de los mismos. Ejemplos específicos de grupos R^b y $\text{R}^{b'}$ adecuados incluyen metilo, etilo, isopropilo, octilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di(isopropil)fenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, pentafluorofenilo, 3,5-trifluorometilfenilo y bencilo;

g es 0 o 1;

M^b es un elemento metálico seleccionado de los Grupos 3 a 15 o la serie lantánida de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, M^b es un metal de los Grupos 3-13, más preferiblemente M^b es un metal de los Grupos 4-10;

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

h es un número entero de 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, y j es 1 o 2, con el valor h x j seleccionado para proporcionar equilibrio de carga;

Z^b es un grupo ligando neutro coordinado a M^b , y que contiene hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno. Los grupos Z^b preferidos incluyen aminas alifáticas y aromáticas, fosfinas y éteres, alquenos, alcadienos, y derivados sustituidos de forma inerte de los mismos. Los sustituyentes inertes adecuados incluyen grupos halógeno, alcoxi, ariloxi, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, di(hidrocarbilo)amina, tri(hidrocarbilo)sililo y nitrilo. Los grupos Z^b preferidos incluyen

5 trifenilfosfina, tetrahidrofurano, piridina y 1,4-difenilbutadieno;

f es un número entero de 1 a 3;

dos o tres de T^b , R^b y $R^{b'}$ pueden estar unidos entre sí para formar una estructura anular sencilla o múltiple;

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

10  indica cualquier forma de interacción electrónica que comprende una atracción coulombica neta, especialmente enlaces coordinados o covalentes, que incluyen enlaces múltiples;

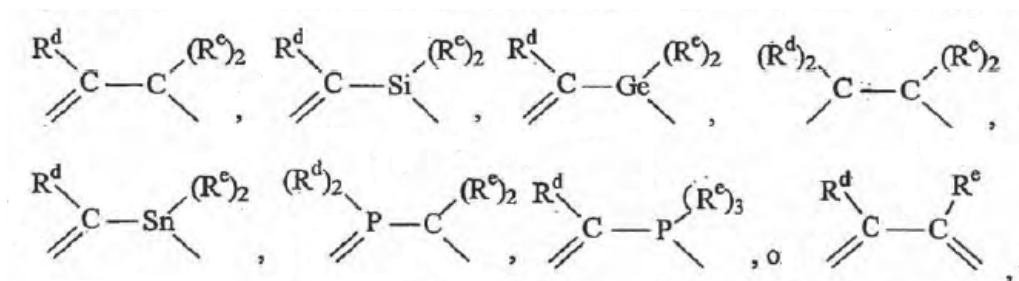
las flechas significan enlaces coordinados; y

las líneas discontinuas indican dobles enlaces opcionales.

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

Al mismo tiempo, en esta realización $R^{b'}$ preferiblemente tiene un impedimento estérico relativamente alto con respecto a Y^b . Ejemplos no limitantes de grupos $R^{b'}$ adecuados para esta realización incluyen grupos alquilo o alqueno que contienen uno o más centros de carbono secundario o terciario, cicloalquilo, arilo, alcarilo, grupos heterocíclicos alifáticos o aromáticos, grupos oligoméricos, poliméricos o cíclicos, orgánicos o inorgánicos, y derivados sustituidos con halo, dihidrocarbiloamino, alcoxi o trihidrocarbilsililo de los mismos. Los grupos $R^{b'}$ preferidos en esta realización contienen de 3 a 40, más preferiblemente de 3 a 30, y lo más preferiblemente de 4 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, y son ramificados o cíclicos.

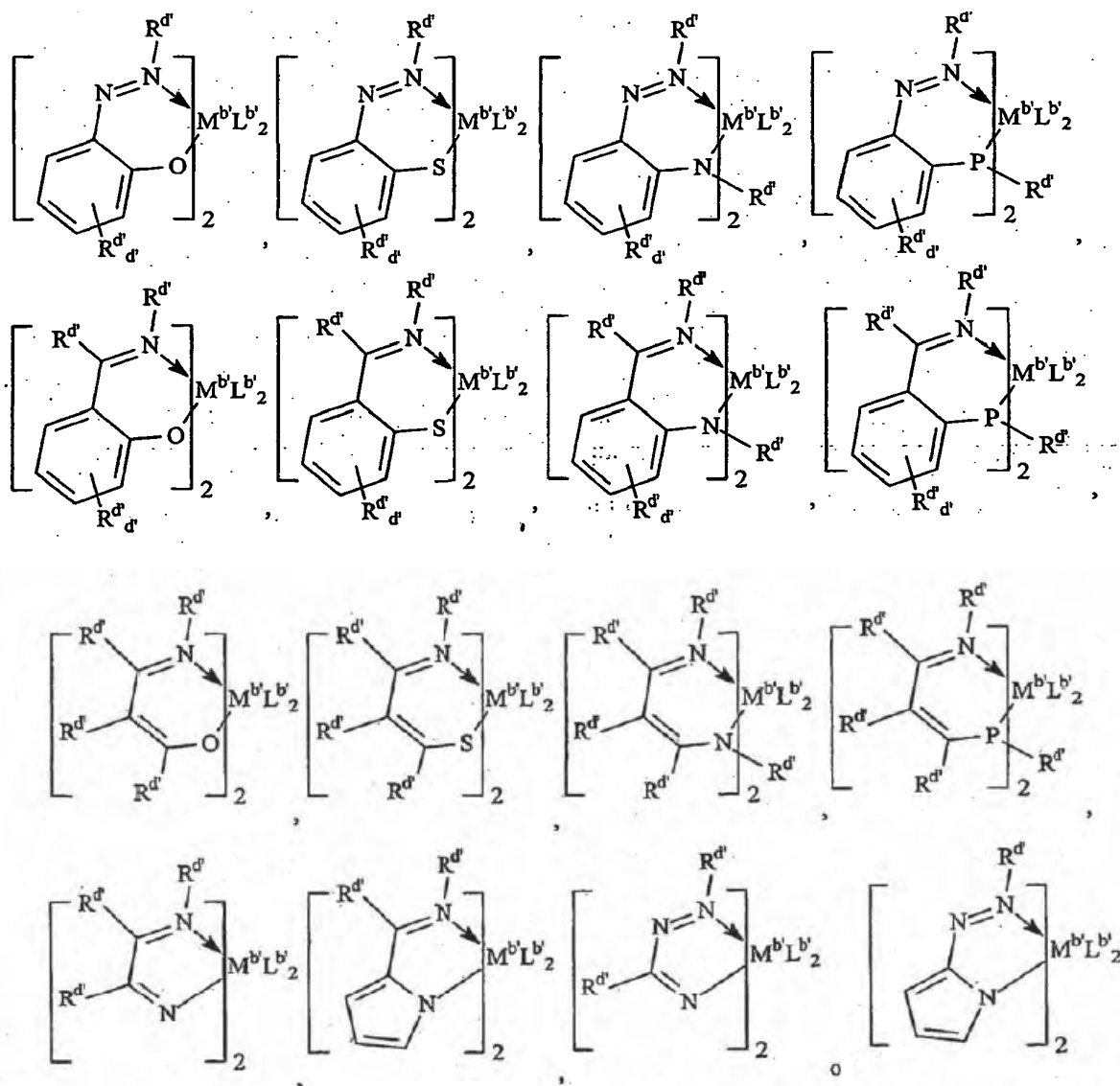
25 Ejemplos de grupos T^b preferidos son estructuras correspondientes a las fórmulas siguientes:



en donde

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

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



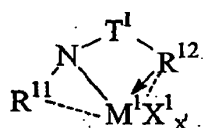
en donde R^d , en cada caso, se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupos hidrocarbilo C_{1-50} que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, o derivados sustituidos de forma inerte de los mismos, o incluso opcionalmente, dos grupos R^d adyacentes pueden formar juntos un grupo en puente divalente;

d' es 4;

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

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

Los complejos de base de Lewis polivalente para usar en la presente invención incluyen especialmente derivados de metales del Grupo 4, especialmente derivados de hafnio de compuestos de heteroarilo sustituidos con hidrocarbamilamina correspondientes a la fórmula:



en donde:

R^{11} se selecciona de alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo y derivados sustituidos de forma inerte de los mismos que contienen de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno o un derivado divalente de los mismos;

T^1 es un grupo en puente divalente de 1 a 41 átomos distintos del hidrógeno, preferiblemente de 1 a 20 átomos distintos del hidrógeno, y lo más preferiblemente un grupo metileno o silano sustituido con mono o di-hidrocarbilo C_{1-20} ; y

R^{12} es un grupo heteroarilo C_{5-20} que contiene funcionalidad de base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido o un derivado divalente de los mismos;

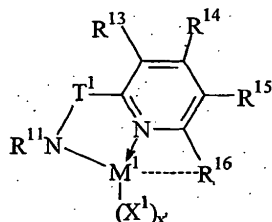
M^1 es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;

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

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

los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente.

Los complejos preferidos son aquellos en donde la formación de ligando se produce por eliminación de hidrógeno del grupo amino y opcionalmente por la pérdida de uno o más grupos adicionales, especialmente de R^{12} . Además, la donación de electrones desde la funcionalidad de base de Lewis, preferiblemente un par de electrones, proporciona estabilidad adicional al centro metálico. Complejos metálicos preferidos corresponden a la fórmula:



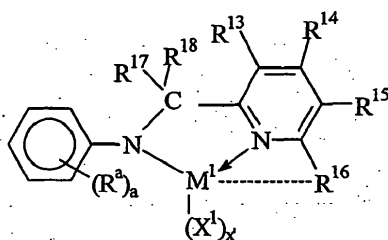
en donde

M^1 , X^1 , x' , R^{11} y T^1 son tales como se definen anteriormente,

R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son hidrógeno, halo o un grupo alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, arilo o sililo, de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o grupos R^{13} , R^{14} , R^{15} o R^{16} adyacentes pueden unirse juntos formando así derivados de anillos condensados, y

los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de pares de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente.

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



en donde

M^1 , X^1 y x' son como se definen anteriormente,

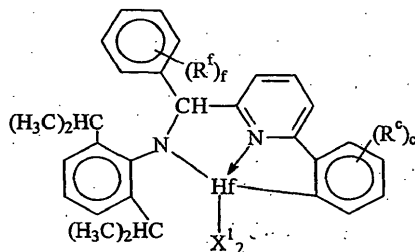
R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son como se definen anteriormente, preferiblemente R^{13} , R^{14} y R^{15} son hidrógeno, o alquilo C_{1-4} , y R^{16} es arilo C_{6-20} , lo más preferiblemente naftalenilo;

R^a independientemente en cada caso es alquilo C_{1-4} , y a es 1-5, lo más preferiblemente R^a en dos posiciones orto respecto al nitrógeno es isopropilo o t-butilo;

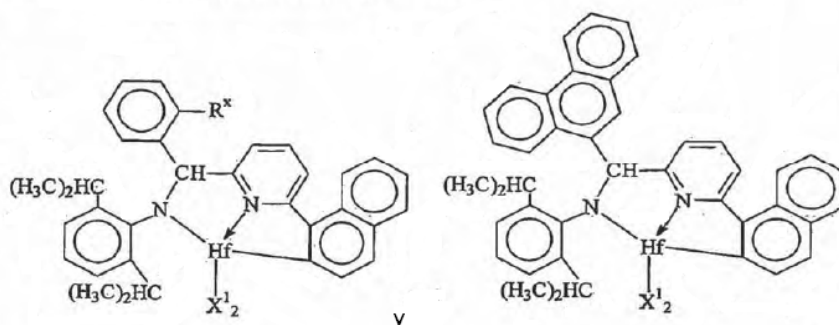
R^{17} y R^{18} , independientemente en cada caso, son hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo C_{1-20} o arilo, lo más preferiblemente uno de R^{17} y R^{18} es hidrógeno y el otro es un grupo arilo C_{6-20} , especialmente 2-isopropilo, fenilo o un grupo arilo policíclico condensado, lo más preferiblemente un grupo antracenilo, y

los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de pares de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente.

Los complejos metálicos altamente preferidos para usar en esta memoria corresponden a la fórmula:



- 5 en donde X^1 en cada caso es haluro, N,N-dimetilamido; o alquilo C_{1-4} y preferiblemente en cada caso X^1 es metilo;
- R^f , independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, alquilo C_{1-20} o alquilo C_{6-20} , o dos grupos R^f adyacentes se unen juntos formando así un anillo, y f es 1-5; y
- R^c , independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, alquilo C_{1-20} o alquilo C_{6-20} , o dos grupos R^c adyacentes se unen juntos formando así un anillo, y c es 1-5.
- 10 Los ejemplos más preferidos de complejos metálicos para usar según la presente invención son complejos de las siguientes fórmulas:

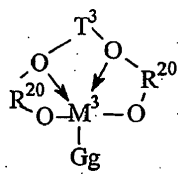


en donde R^x es alquilo C_{1-4} o cicloalquilo, preferiblemente metilo, isopropilo, t-butilo o ciclohexilo; y

X^1 en cada caso es haluro, N,N-dimetilamido, o alquilo C_{1-4} , preferiblemente metilo.

- 15 Ejemplos de complejos metálicos empleados de forma útil según la presente invención incluyen:
- [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
- [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio di(N,N-dimetilamido);
- dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio;
- [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
- 20 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio di(N,N-dimetilamido);
- dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio;
- [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
- [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio di(N,N-dimetilamido); y
- dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio.
- 25 En las condiciones de la reacción usadas para preparar los complejos metálicos usados en la presente invención, el hidrógeno de la posición 2 del grupo α -naftaleno sustituido en la posición 6 del grupo piridin-2-ilo se somete a eliminación, formando únicamente así complejos metálicos en donde el metal está unido de forma covalente tanto al grupo amida resultante como a la posición 2 del grupo α -naftalenilo, además de estabilizado por coordinación con el átomo de nitrógeno de piridinilo a través del par de electrones del átomo de nitrógeno.

Complejos metálicos adecuados adicionales de bases de Lewis polivalentes para usar en esta memoria incluyen compuestos que corresponden a la fórmula:



donde:

- 5 R^{20} es un grupo aromático o aromático sustituido de forma inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o un derivado polivalente de los mismos;

T^3 es un grupo hidrocarbilo o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o un derivado sustituido de forma inerte de los mismos;

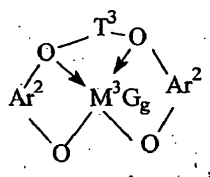
M^3 es un metal del Grupo 4, preferiblemente zirconio o hafnio;

- 10 G es un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico; preferiblemente un grupo haluro, hidrocarbilo o hidrocarbamilamida que tiene hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno;

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

los enlaces e interacciones dadoras de electrones están representados por líneas y flechas respectivamente.

Preferiblemente, dichos complejos corresponden a la fórmula:



15

en donde:

T^3 es un grupo en puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente un grupo alquileo C_{3-6} sustituido o no sustituido; y

- 20 Ar^2 independientemente en cada caso es un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo o arilo de 6 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;

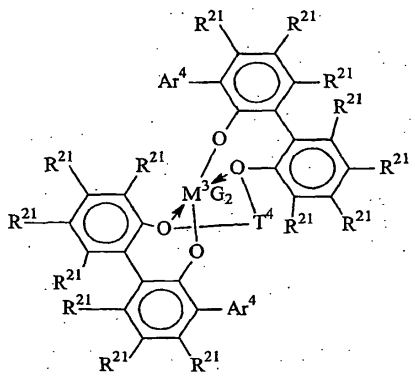
M^3 es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio o zirconio;

G, independientemente en cada caso, es un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

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

las interacciones dadoras de electrones están representadas por flechas.

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



donde M^3 es Hf o Zr;

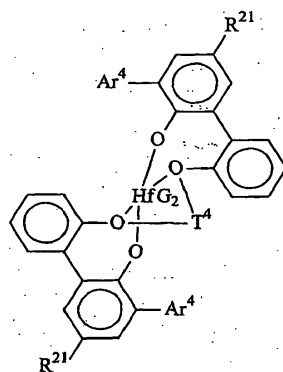
Ar^4 es arilo C_{6-20} o derivados sustituidos de forma inerte de los mismos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracen-5-ilo, y

5 T^4 independientemente en cada caso, comprende un grupo alquileo C_{3-6} , un grupo cicloalquileo C_{3-6} , o un derivado sustituido de forma inerte del mismo;

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

10 G, independientemente en cada caso, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos G juntos son un derivado divalente de los anteriores grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo.

Se prefieren especialmente compuestos de la fórmula:



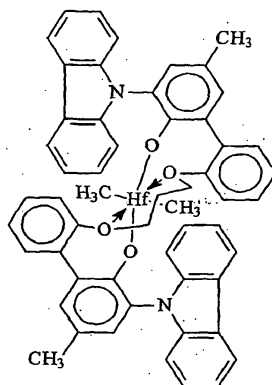
en donde Ar^4 es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo,

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

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

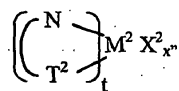
G es cloro, metilo o bencilo.

Un complejo metálico muy preferido de la fórmula anterior es:



20 Los anteriores complejos de base de Lewis polivalentes se preparan convenientemente por metalación estándar y procedimientos de intercambio de ligandos que implican una fuente del metal del Grupo 4 y la fuente de ligando polifuncional neutro. Además, los complejos se pueden preparar también por medio de un procedimiento de eliminación de amida e hidrocarbilación partiendo de la correspondiente tetraamida de metal del Grupo 4 y un agente hidrocarbillante, tal como trimetilaluminio. También pueden usarse otras técnicas. Estos complejos se conocen de las descripciones de, entre otras, las patentes de EE.UU. 6.320.005, 6.103.657, los documentos WO 25 02/38628, WO 03/40195 y US 04/0220050.

Compuestos metálicos adecuados adicionales para usar en esta memoria incluyen derivados del metal del Grupo 4-10 que corresponden a la fórmula:



en donde

M^2 es un metal de los Grupos 4-10 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente metales del Grupo 4, Ni(II) o Pd(II), lo más preferiblemente zirconio;

5 T^2 es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;

X^2 es halo, hidrocarbilo o hidrocarbiloxi;

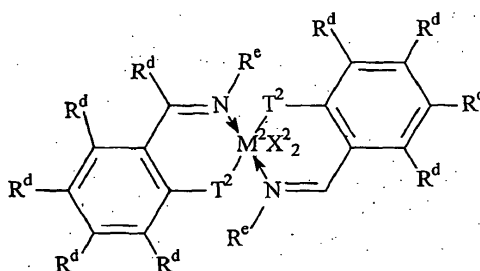
t es uno o dos;

x'' es un número seleccionado para proporcionar el equilibrio de cargas;

y T^2 y N están unidos por un ligando en puente.

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

Los ejemplos preferidos de los complejos metálicos anteriores son complejos de diimina aromática o dioxiimina aromática de metales del Grupo 4, especialmente zirconio, que corresponden a la fórmula:



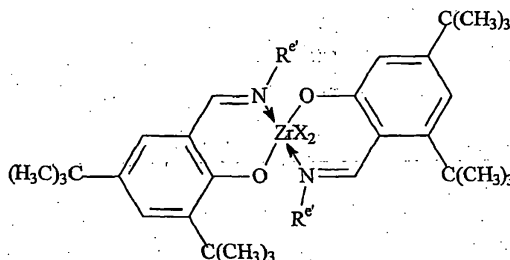
15 en donde:

M^2 , X^2 y T^2 son como se definen anteriormente;

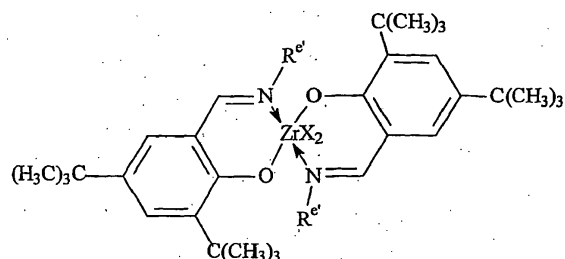
R^d es independientemente en cada caso, hidrógeno, halógeno o R^e ; y

20 R^e es independientemente en cada caso, un derivados sustituido con hidrocarbilo C_{1-20} o un heteroátomo, especialmente F, N, S o P, de los mismos, más preferiblemente un derivado sustituido con hidrocarbilo C_{1-10} o un F o N de los mismos, lo más preferiblemente alquilo, dialquilaminoalquilo, pirrolilo, piperidenilo, perfluorofenilo, cicloalquilo, (poli)alquilarilo o aralquilo.

Los ejemplos más preferidos de los complejos metálicos anteriores son complejos de dioxiimina aromática de zirconio que corresponden a la fórmula:



25 o,



en donde;

X^2 es como se define anteriormente, preferiblemente hidrocarbilo C_{1-10} , lo más preferiblemente metilo o bencilo; y

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

Los complejos anteriores también incluyen ciertos complejos de fosfinimina se describen en el documento EP-A-890581. Estos complejos corresponden a la fórmula: $[(R^f)_3-P=N]_f M(K^2)(R^f)_{3-f}$, en donde:

R^f es un ligando monovalente o dos grupos R^f juntos son un ligando divalente, preferiblemente R^f es hidrógeno o alquilo C_{1-4} ;

M es un metal del Grupo 4,

K^2 es un grupo que contiene electrones π deslocalizados mediante los que K^2 se enlaza con M, conteniendo dicho grupo K^2 hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y

f es 1 o 2.

Los catalizadores que tienen propiedades de incorporación de comonomero elevadas también se conocen por reincorporar *in situ* olefinas de cadena larga preparadas que resultan incidentalmente durante la polimerización a través de eliminación de β -hidruro y terminación de cadena del polímero en crecimiento, o por otro procedimiento. La concentración de dichas olefinas de cadena larga se mejora particularmente mediante el uso de condiciones de polimerización continua en disolución a altas conversiones, especialmente conversiones de etileno de 95 por ciento o mayor, más preferiblemente a conversiones de etileno de 97 por ciento o mayor. En dichas condiciones una cantidad pequeña pero detectable de polímero terminado en grupo vinilo puede reincorporarse en una cadena de polímero en crecimiento, dando por resultado la formación de ramas de cadena larga, esto es, ramas de una longitud de carbono mayor que la que resultaría a partir de otro comonomero añadido deliberadamente. Además, dichas cadenas reflejan la presencia de otros comonomeros presentes en la mezcla de reacción. Es decir, las cadenas pueden incluir ramificaciones de cadena corta o de cadena larga también, dependiendo de la composición del comonomero de la mezcla de reacción. Sin embargo, la presencia de MSA o CSA durante la polimerización puede limitar seriamente la incidencia de ramificación de cadena larga ya que la amplia mayoría de las cadenas de polímero se unen a una especie MSA o CSA y se evita que sufran eliminación de β -hidruro.

Cocatalizadores

Cada uno de los complejos metálicos (también denominados de forma intercambiable en esta memoria como procatalizadores) puede activarse para formar la composición catalítica activa por combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador que forma cationes, un ácido fuerte de Lewis o una combinación de los mismos.

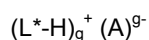
Cocatalizadores que forman cationes adecuados incluyen los conocidos anteriormente en la técnica para usar con complejos de polimerización olefínica de metales del Grupo 4. Los ejemplos incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C_{1-30} , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro, y derivados halogenados (que incluyen perhalogenados) de los mismos, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados, y lo más especialmente tris(pentafluorofenil)borano; compuestos formadores de iones no coordinantes, compatibles, no poliméricos (incluyendo el uso de dichos compuestos en condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sillio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles o sales de ferroceno, plomo o plata de aniones no coordinantes compatibles; y combinaciones de cocatalizadores que forman cationes precedentes y técnicas. Los cocatalizadores activantes anteriores y técnicas activantes se han enseñado anteriormente con respecto a diferentes complejos metálicos para polimerizaciones de olefina en las siguientes referencias: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534 y WO99/42467.

Combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo y un compuesto tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de dichas mezclas de ácido de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico pueden usarse como cocatalizadores de activación. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico:tris(pentafluorofenilborano):alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Los compuestos formadores de iones adecuados útiles como cocatalizadores en una realización de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión A^- no coordinante compatible. Como se usa en esta memoria, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que o bien no se coordina con el complejo precursor que contiene el metal del Grupo 4 y el derivado catalítico derivado de él; o bien que solo se coordina débilmente con dichos complejos, permaneciendo así suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que cuando funciona como un anión de equilibrio de carga en un complejo metálico catiónico no transfiere un sustituyente aniónico o un fragmento del mismo a dicho catión formando así complejos neutros. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente y no interfieren con la posterior polimerización deseada u otros usos del complejo.

Son aniones preferidos los que contienen un solo complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide portador de carga cuyo anión es capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Además, dicho anión sería suficientemente lábil para desplazarse por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Metales adecuados incluyen, aunque no están limitados a, aluminio, oro y platino. Metaloides adecuados incluyen, aunque no están limitados a boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un solo átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos, y muchos, particularmente los compuestos que contienen un solo átomo de boro en la parte aniónica, están disponibles comercialmente.

Preferiblemente dichos cocatalizadores pueden representarse por la siguiente fórmula general:



en donde:

L^* es una base de Lewis neutra,

$(L^*-H)^+$ es un ácido de Bronsted conjugado de L^* ;

A^{g-} es un anión compatible no coordinante que tiene una carga g^- , y

g es un número entero de 1 a 3.

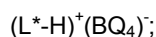
Más preferiblemente A^{g-} corresponde a la fórmula: $[M'Q_4]^-$;

en donde:

M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3, y

Q , independientemente en cada caso, se selecciona entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, y radicales hidrocarbilo halo-sustituídos, hidrocarbiloxi halo-sustituídos y sililhidrocarbilo halo-sustituídos (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbiloxi perhalogenados y sililhidrocarbilo perhalogenados), teniendo dicho Q hasta 20 carbonos con la condición de que Q no sea haluro en más de un caso. Ejemplos de grupos Q hidrocarbiloóxido adecuados se describen en el documento US-A-5.296.433.

En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A^- . Los cocatalizadores activantes que comprenden boro, que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de esta invención, pueden representarse por la siguiente fórmula general:



en donde:

L^* es como se define anteriormente;

B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbiloxi fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión Q es hidrocarbilo.

Sales de bases de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialquilamonio que contienen uno o más grupos alquilo C_{12-40} . Lo más preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

- 5 Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de los compuestos de boro que pueden utilizarse como cocatalizador activador en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio trisustituido, tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,

- 10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,

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

n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;

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

- 15 tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;

tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;

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

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

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

- 20 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilamonio,

sales de dialquilamonio tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio,

- 25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio, y

tetrakis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio;

sales de fosfonio trisustituido tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilfosfonio, y

- 30 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;

sales de oxonio disustituido tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio; y

tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxonio;

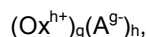
- 35 sales de sulfonio disustituidas tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, y

tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilsulfonio.

Cationes (L^*-H)⁺ preferidos son cationes de metildiocadecilamonio, cationes de dimetiloctadecilamonio y cationes de amonio derivados de mezclas de trialquilaminas que contienen uno o 2 grupos alquilo C_{14-18} .

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



en donde:

- 5 $\text{Ox}^{\text{h}+}$ es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de $\text{h}+$;

h es un número entero de 1 a 3; y

$\text{A}^{\text{g}-}$ y g son como se definen anteriormente.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ o Pb^{+2} . Realizaciones preferidas de $\text{A}^{\text{g}-}$ son aquellos aniones definidos anteriormente con respecto a los cocatalizadores

- 10 activadores que contienen ácidos de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

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



en donde:

- 15 $[\text{C}]^+$ es un ion carbenio C_{1-20} ; y

A^- es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1. Un ion carbenio preferido es el catión tritilo, que es trifenilmetilio.

Un cocatalizador activador adecuado, formador de iones, comprende un compuesto que es una sal de un ion sililio y un anión compatible, no coordinante, representado por la fórmula:

- 20 $(\text{Q}^1\text{Si})^+ \text{A}^-$

en donde:

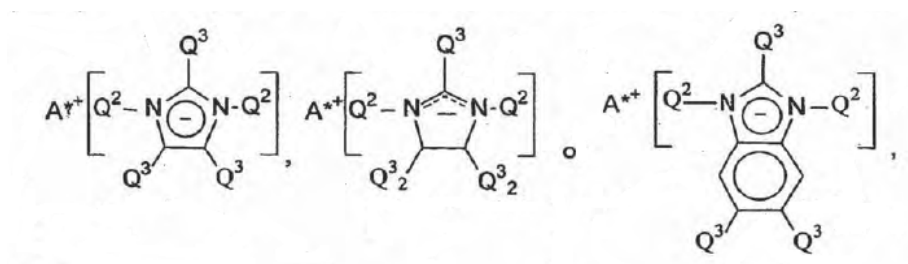
Q^1 es hidrocarbilo C_{1-10} y A^- es tal como se define anteriormente.

- 25 Cocatalizadores activadores de sales de sililio preferidos son tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y aductos sustituidos con éter de los mismos. Las sales de sililio se han descrito anteriormente de forma genérica en J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, además de Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en el documento US-A-5.625.087.

- 30 Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también activadores catalíticos eficaces y pueden usarse según la presente invención. Tales cocatalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

- 35 Los cocatalizadores activadores adecuados para usar en esta memoria también incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO), o isobutilalumoxano; alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o con tri(hidrocarbilo)boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y lo más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Dichos cocatalizadores se describen anteriormente en las patentes de EE.UU. 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379.

- 40 Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados genéricamente como aniones expandidos, descritos adicionalmente en la patente de EE.UU. 6.395.671, puede emplearse adecuadamente para activar los complejos metálicos de la presente invención para polimerización olefínica. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolidina, imidazolidina sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolidina o bencimidazolidina sustituida) pueden representarse como sigue:



en donde:

A^{++} es un catión, especialmente un catión que contiene protones, y preferiblemente es un catión de trihidrocarbilamonio que contiene uno o dos grupos alquilo C_{10-40} , especialmente un catión de metildi(alquil C_{14-20})amonio,

Q^3 , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo o sililo (que incluye mono, di y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente alquilo C_{1-20} , y

Q^2 es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)alumano).

10 Ejemplos de estos activadores catalíticos incluyen sales de trihidrocarbilamonio, especialmente sales de metildi(alquil C_{14-20})amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolidina,

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

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

15 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolidina,

bis(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,

20 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,

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

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolidina,

25 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,

30 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-dimetilbencimidazolidina, y

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-bis(undecil)bencimidazolidina.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2''-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Combinaciones de activadores también se contemplan por la invención, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase por ejemplo, el documento EP-A-0 573120, publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y Patentes de EE.UU. 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos catalíticos activantes con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento WO 03/10171 describe activadores catalíticos que son aductos de ácidos de Brönsted con ácidos de Lewis. Otros activadores y métodos para activar un compuesto catalítico se describen en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, documento EP-A-615981, y publicación PCT WO 98/32775. Todos los activadores catalíticos anteriores además de cualquier otro activador conocido para catalizadores de complejo de metal de transición pueden emplearse solos o en combinación según la presente invención, sin embargo, para los mejores resultados se evitan los cocatalizadores que contienen alumoxano.

La relación molar de catalizador/cocatalizador empleada oscila preferiblemente de 1:10.000 a 100:1, más preferiblemente de 1:5000 a 10:1, lo más preferiblemente de 1:1000 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa por sí mismo como un cocatalizador activante, se emplea en gran cantidad, generalmente al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en una base molar. El tris(pentafluorofenil)borano, donde se usa como un cocatalizador activador, se emplea en una relación molar al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores activantes restantes se emplean generalmente en cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

Durante la polimerización, la mezcla de reacción se pone en contacto con la composición catalítica activada según cualquier condición de polimerización adecuada. El procedimiento se caracteriza deseablemente mediante el uso de temperaturas y presiones elevadas. El hidrógeno puede emplearse como un agente de transferencia de cadena para control de peso molecular según técnicas conocidas, si se desea. Como en otras polimerizaciones similares, es altamente deseable que los monómeros y disolventes empleados sean de pureza suficientemente elevada para que no se de la inactivación del catalizador o terminación de cadena prematura. Puede emplearse cualquier técnica adecuada para la purificación de monómeros, tal como desgasificación a presión reducida, puesta en contacto con tamices moleculares o alúmina de superficie específica elevada, o una combinación de los procedimientos anteriores.

Pueden emplearse soportes en la presente invención, especialmente en las polimerizaciones en suspensión o en fase gaseosa. Los soportes adecuados incluyen óxidos metálicos, óxidos de metaloides, sólidos, particulados, de área superficial elevada, o mezclas de los mismos (denominados de forma intercambiable en esta memoria como óxido inorgánico). Los ejemplos incluyen: talco, sílice, alúmina, magnesita, titanita, zirconita, Si_2O_3 , aluminosilicatos, borosilicatos, arcillas y mezclas de los mismos. Los soportes adecuados tienen preferiblemente un área superficial como se determina por porosimetría de nitrógeno usando el método B.E.T. de 10 a 1000 m^2/g , y preferiblemente de 100 a 600 m^2/g . El tamaño medio de partícula es típicamente de 0,1 a 500 μm , preferiblemente de 1 a 200 μm , más preferiblemente de 10 a 100 μm .

En una realización de la invención, la presente composición catalítica y el soporte opcional pueden secarse por pulverización o recuperarse de otra manera en forma sólida, particulada, para proporcionar una composición que puede transportarse y manipularse fácilmente. Los métodos adecuados para secar por pulverización una suspensión que contiene un líquido son bien conocidos en la técnica y se emplean de forma útil en esta memoria. Las técnicas preferidas para secar por pulverización las composiciones de catalizador para usar en esta memoria se describen en los documentos US-A-5.648.310 y 5.672.669.

La polimerización se realiza deseablemente como una polimerización continua, preferiblemente como una polimerización continua en disolución, en la que los componentes catalíticos, monómeros y opcionalmente disolvente, adyuvantes, barredores y auxiliares de polimerización se suministran de forma continua a uno o más reactores o zonas y el producto polimérico se retira de forma continua de ellos. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "de forma continua", como se usan en este contexto, están aquellos procedimientos en los que hay adiciones intermitentes de reactivos y separación de productos a pequeños intervalos regulares o irregulares, de modo que, en el transcurso del tiempo, el proceso total es esencialmente continuo. Mientras el(los) agente(s) de transporte polimerizable(s) y agente(s) de transporte multi-centrado(s) opcional(es) y/o agente(s) de transporte de cadena puede(n) añadirse en cualquier momento durante la polimerización que incluye en el primer reactor o zona, a la salida o ligeramente antes de la salida del primer reactor, entre el primer reactor o zona y en cualquier reactor o zona posterior, o incluso solamente al segundo reactor o zona, si se emplean, todos los agentes de transporte anteriores (a la extensión usada) se añaden preferiblemente en las etapas iniciales de la polimerización. Si existe cualquier diferencia en monómeros, temperaturas, presiones u otra condición de polimerización en un reactor o entre dos o más reactores o zonas conectadas en serie, los segmentos de polímero de diferente composición tal como contenido en comonomero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-regularidad u otra diferencia química o física, en la misma molécula, se forman en los polímeros de la invención. En dicho caso, el tamaño de cada segmento o bloque se determina por las condiciones de reacción del polímero, y preferiblemente es una distribución más probable de tamaños de polímero.

Si se emplean múltiples reactores, cada uno puede operarse independientemente bajo condiciones de polimerización a alta presión, disolución, suspensión o fase gaseosa. En una polimerización de múltiples zonas, todas las zonas operan bajo el mismo tipo de polimerización, tal como disolución, suspensión o fase gaseosa, aunque, opcionalmente, a diferentes condiciones de procedimiento. Para un procedimiento de polimerización en disolución, es deseable emplear dispersiones homogéneas de los componentes del catalizador en un diluyente líquido en el que el polímero es soluble en las condiciones de polimerización empleadas. Un proceso tal, que utiliza una sílice extremadamente fina o un agente de dispersión similar para producir dicha dispersión homogénea de catalizador en donde normalmente o bien el complejo metálico o el cocatalizador es solo poco soluble, se describe en el documento US-A-5.783.512. Un procedimiento a alta presión se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 100°C a 400°C y a presiones por encima de 500 bar (50 MPa). Un procedimiento en suspensión usa típicamente un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas de 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se vuelve esencialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Las temperaturas preferidas en una polimerización en suspensión son de 30°C, preferiblemente de 60°C hasta 115°C, preferiblemente hasta 100°C, dependiendo del polímero a preparar. Las presiones oscilan típicamente de la atmosférica (100 kPa) a 500 psi (3,4 MPa).

En todos los procedimientos anteriores se emplean preferiblemente condiciones de polimerización continuas o esencialmente continuas. El uso de dichas condiciones de polimerización, especialmente procedimientos de polimerización en disolución, continuos, permite el uso de elevadas temperaturas del reactor que da por resultado la producción económica de los actuales polímeros en altos rendimientos y eficiencias.

El catalizador puede prepararse como una composición homogénea por adición del complejo metálico necesario o múltiples complejos a un disolvente en el que se realizará la polimerización o en un diluyente compatible con la última mezcla de reacción. El cocatalizador o activador deseado y, opcionalmente, un agente de transporte pueden combinarse con la composición catalítica o bien antes de, simultáneamente con, o después de la combinación del catalizador con los monómeros a polimerizar y cualquier diluyente de reacción adicional. Preferiblemente, el PSA se añade antes de o simultáneamente con la puesta en contacto inicial del monómero con el catalizador.

En todo momento, los ingredientes individuales además de cualquier composición catalítica activa deben protegerse del oxígeno, humedad y otros venenos del catalizador. Por lo tanto, los componentes catalíticos, el agente de transporte polimerizable y los catalizadores activos deben prepararse y almacenarse en una atmósfera libre de oxígeno y humedad, preferiblemente en un gas inerte, seco, tal como nitrógeno.

Sin limitar de ningún modo el alcance de la invención, un medio para la realización de dicho procedimiento de polimerización es como sigue. En uno o más tanques bien agitados o reactores en bucle que operan bajo condiciones de polimerización en disolución, los monómeros a polimerizar se introducen de forma continua junto con algún disolvente o diluyente en una parte del reactor. El reactor contiene una fase líquida relativamente homogénea compuesta esencialmente de monómeros, junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. Los disolvente preferidos incluyen hidrocarburos C₄₋₁₀ o mezclas de los mismos, especialmente alcanos, tal como hexano, o mezclas de alcanos, además de uno o más de los monómeros empleados en la polimerización. Ejemplos de reactores en bucle adecuados y una variedad de condiciones de operación adecuadas para usar con ellos, que incluyen el uso de múltiples reactores en bucle, operando en serie, se encuentran en los documentos USP 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

El catalizador junto con el cocatalizador y el agente de transporte polimerizable se introducen de forma continua o intermitente en la fase líquida del reactor o en cualquier porción reciclada de la misma en un mínimo de una posición. La temperatura y la presión del reactor pueden controlarse ajustando la relación disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, además de 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. El contenido de un monómero dado en el producto polimérico está influido por la relación de monómeros en el reactor, que se controla manipulando las velocidades de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, controlando otras variables de polimerización tales como la temperatura, concentración de monómero, o mediante el uso de un agente de transporte (de cualquier tipo), o un agente de terminación de cadena tal como hidrógeno, como es bien conocido en la técnica.

En una realización de la invención, un segundo reactor se conecta a la descarga del reactor, opcionalmente por medio de un conducto u otro medio de transferencia, tal como la mezcla de reacción preparada en el primer reactor se descarga al segundo reactor sin una terminación esencial de crecimiento polimérico. Entre los reactores primero y segundo, puede establecerse un diferencial en al menos una condición de procedimiento. Preferiblemente para usar en la formación de un copolímero de dos o más monómeros, la diferencia es la presencia o ausencia de uno o más comonómeros o una diferencia en la concentración de comonómero. Los reactores adicionales, cada uno dispuesto en una manera similar al segundo reactor en la serie puede proporcionarse además. La polimerización adicional se termina poniendo en contacto el efluente de reactor con un agente de muerte de catalizador tal como agua, vapor o un alcohol, con un agente de funcionalización si se desea un producto funcionalizado, o con un agente de acoplamiento si se desea un producto de reacción acoplado.

El producto polimérico resultante se recupera por vaporización súbita de los componentes volátiles de la mezcla de reacción tal como monómero(s) residual(es) o diluyente a presión reducida y, si fuera necesario, llevando a cabo el desgasificado adicional en el equipo tal como un extrusor de desgasificado. En un procedimiento 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.

Alternativamente, la polimerización anterior puede realizarse en un reactor de flujo por pistón opcionalmente con un monómero, catalizador, agente de transporte polimerizable, temperatura u otro gradiente establecido entre diferentes zonas o regiones del mismo, opcionalmente acompañado además por la adición separada de catalizadores y/o agente de transporte de cadena, y operando en condiciones de polimerización adiabáticas o no adiabáticas.

La composición catalítica también puede prepararse y emplearse como un catalizador heterogéneo adsorbiendo los componentes requeridos en un sólido particulado, orgánico o inorgánico, inerte, como se describe anteriormente. En una realización preferida, se prepara un catalizador heterogéneo por coprecipitación del complejo metálico y el producto de reacción de un compuesto inorgánico inerte y un activador que contiene hidrógeno activo, especialmente el producto de reacción de un compuesto de tri(alquil C₁₋₄)aluminio y una sal de amonio de un hidroxiariltris(pentafluorofenil)borato, tal como una sal de amonio de (4-hidroxi-3,5-diterciario-butilfenil)tris(pentafluorofenil)borato. Cuando se prepara de forma heterogénea o soportada, la composición catalítica puede emplearse en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en que el producto polimérico es esencialmente insoluble. Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos con menos de 5 átomos de carbono. Si se desea, pueden usarse hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano, en su totalidad o parcialmente como diluyente. Como con una polimerización en disolución, el comonómero de α -olefina o una mezcla de diferentes monómeros de α -olefina pueden usarse totalmente o en parte como el diluyente. Lo más preferiblemente, al menos una parte principal del diluyente comprende el monómero o monómeros de α -olefina a polimerizar.

Preferiblemente, para usar en procedimientos de polimerización en fase gaseosa, el material de soporte y el catalizador resultante tienen un diámetro de partícula medio de 20 a 200 μm , más preferiblemente de 30 μm a 150 μm , y lo más preferiblemente de 50 μm a 100 μm . Preferiblemente, para usar en procedimientos de polimerización en suspensión, el soporte tiene un diámetro de partícula medio de 1 μm a 200 μm , más preferiblemente de 5 μm a 100 μm , y lo más preferiblemente de 10 μm a 80 μm .

El procedimiento de polimerización en fase gaseosa adecuado para usar en esta memoria es esencialmente similar a los procedimientos conocidos usados comercialmente a gran escala para la fabricación de polipropileno, copolímeros de etileno/ α -olefina y otros polímeros de olefina. El procedimiento en fase gaseosa empleado puede ser, por ejemplo, del tipo que emplea un lecho agitado mecánicamente o un lecho gaseoso fluidizado como la zona de reacción de polimerización. Se prefiere el procedimiento en donde la reacción de polimerización se realiza en un reactor de polimerización cilíndrico vertical que contiene un lecho fluidizado de partículas poliméricas soportadas o suspendidas por encima de una placa perforada o rejilla de fluidización, mediante un flujo de gas de fluidización.

El gas empleado para fluidizar el lecho comprende el monómero o monómeros a polimerizar, y también sirve como medio de intercambio de calor para eliminar el calor de reacción del lecho. Los gases calientes salen por la parte superior del reactor, normalmente a través de una zona de tranquilizado, también conocida como zona de reducción de la velocidad, que tiene un diámetro más ancho que el lecho fluidizado y donde las partículas finas atrapadas en la corriente gaseosa tienen una oportunidad de volver al lecho por gravedad. También puede ser ventajoso usar un ciclón para eliminar las partículas ultra-finas de la corriente de gas caliente. El gas normalmente se recicla entonces al lecho por medio de un soplador o compresor y uno o más intercambiadores de calor para quitar al gas el calor de polimerización.

Un método preferido de enfriamiento del lecho, además del enfriamiento proporcionado por el gas de reciclaje enfriado, es alimentar un líquido volátil al lecho para proporcionar un efecto de enfriamiento evaporativo, a menudo denominado como operación en el modo de condensación. El líquido volátil empleado en este caso puede ser, por ejemplo, un líquido volátil inerte, por ejemplo, un hidrocarburo saturado que tiene 3 a 8, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono. En el caso de que el monómero o comonómero en sí mismo es un líquido volátil o puede condensarse para proporcionar dicho líquido, éste puede alimentarse adecuadamente al lecho para proporcionar un efecto de enfriamiento evaporativo. El líquido volátil se evapora en el lecho fluidizado caliente para formar gas que se mezcla con el gas de fluidizado. Si el líquido volátil es un monómero o comonómero, sufrirá algo de polimerización en el lecho. El líquido evaporado emerge entonces del reactor como parte del gas de reciclaje caliente, y entra en la parte de compresión/intercambio de calor del bucle de reciclado. El gas de reciclado se enfría en el intercambiador de calor y, si la temperatura a la que se enfría el gas está por debajo del punto de condensación, el líquido precipitará desde el gas. Este líquido deseablemente se recicla de forma continua al lecho fluidizado. Es posible reciclar el líquido precipitado en el lecho como gotas de líquido transportadas en la corriente de gas de reciclado. Este tipo de procedimiento se describe, por ejemplo, en los documentos EP-89691; U.S. 4.543.399; WO-94/25495 y U.S. 5.352.749. Un método particularmente preferido para reciclar el líquido al lecho es separar el líquido de la corriente gaseosa de reciclado y reinyectar este líquido directamente en el lecho, usando

preferiblemente un método que genera gotas finas del líquido dentro del lecho. Este tipo de procedimiento se describe en el documento WO-94/28032.

La reacción de polimerización que se da en el lecho fluidizado gaseoso está catalizada por la adición continua o semicontinua de composición catalítica como se describe anteriormente. La composición catalítica puede someterse a una etapa de prepolimerización, por ejemplo, polimerizando una pequeña cantidad de monómero de olefina en un diluyente líquido inerte, para proporcionar un compuesto catalítico que comprende partículas de catalizador soportado incrustadas en partículas de polímero de olefina también.

El polímero se produce directamente en el lecho fluidizado mediante polimerización del monómero o mezcla de monómeros en las partículas fluidizadas de la composición catalítica, la composición catalítica soportada o la composición catalítica prepolimerizada en el lecho. El comienzo de la reacción de polimerización se consigue usando un lecho de partículas de polímero preformadas, que preferiblemente son similares al polímero deseado, y acondicionando el lecho secándolo con gas inerte o nitrógeno antes de introducir la composición catalítica, los monómeros y cualquier otro gas que se desee tener en la corriente de gas de reciclado, tal como un gas diluyente, un agente de transferencia de cadena de hidrógeno o un gas condensable inerte cuando se opera en modo de condensación de fase gaseosa. El polímero producido se descarga de forma continua o semicontinua del lecho fluidizado, según se desee.

Los procedimientos en fase gaseosa más adecuados para la práctica de esta invención son procedimientos continuos que proporcionan el suministro continuo de reactivos a la zona de reacción del reactor y la eliminación de productos de la zona de reacción del reactor, proporcionando así un entorno de estado estacionario a macroescala en la zona de reacción del reactor. Los productos se recuperan fácilmente por exposición a presión reducida y temperaturas elevadas opcionalmente (desgasificación) según técnicas conocidas. Típicamente, el lecho fluidizado del procedimiento en fase gaseosa se opera a temperaturas mayores que 50°C, preferiblemente de 60°C a 110°C, más preferiblemente de 70°C a 110°C.

Procedimientos adecuados en fase gaseosa que son adaptables para usar en el procedimiento de esta invención se describen en las patentes de EE.UU.: 4.588.790; 4.543.399; 5.352.749; 5.436.304; 5.405.922; 5.462.999; 5.461.123; 5.453.471; 5.032.562; 5.028.670; 5.473.028; 5.106.804; 5.556.238; 5.541.270; 5.608.019; y 5.616.661.

Como se menciona anteriormente, los derivados funcionalizados de polímeros también se incluyen en la presente invención. Los ejemplos incluyen polímeros metalizados en donde el metal es un remanente del catalizador o agente de transporte de cadena (que incluye agente de transporte de cadena polimerizable) empleados, además de derivados adicionales de los mismos. Porque una fracción sustancial del producto polimérico que sale del reactor se termina con un agente de transporte, la funcionalización adicional es relativamente sencilla. Las especies poliméricas metalizadas pueden utilizarse en reacciones químicas conocidas como aquellas adecuadas para otros compuestos de alquilaluminio, alquilgalio, alquiltinc o alquil-Grupo 1 para formar productos poliméricos terminados en amina, hidroxilo, epoxi, silano, vinílico y otras funcionalizaciones. Ejemplos de técnicas de reacción adecuadas que son adaptables para usar en esta memoria se describen en Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1 y 2, (1980), y otros textos estándar en síntesis organometálica y orgánica.

Productos poliméricos

Utilizando el presente procedimiento, nuevas composiciones poliméricas, que incluyen copolímeros de pseudo-bloque, ramificados o ramificados de forma múltiple, de uno o más monómeros de olefina, se preparan fácilmente. Polímeros preferidos comprenden en forma polimerizada al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno y 4-metil-1-penteno. Muy deseablemente, los polímeros son interpolímeros que comprenden en forma polimerizada etileno, propileno o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero de α -olefina C_{2-20} diferente, y opcionalmente uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Los comonómeros adecuados se seleccionan de diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno. Son polímeros preferidos los interpolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Deseablemente, las composiciones poliméricas de la invención tienen un contenido de etileno de 1 a 99 por ciento, un contenido de dieno de 0 a 10 por ciento, y un contenido de estireno y/o α -olefina C_{3-8} del 99 a 1 por ciento, en base al peso total del polímero. Más preferiblemente, los polímeros de la invención tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) de 10.000 a 2.500.000.

Los polímeros de la invención pueden tener un índice de fusión, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferiblemente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,01 a 500 g/10 minutos y especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Deseablemente, los polímeros inventados pueden tener pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 1000 g/mol a 1.000.000, más preferiblemente de 1000 g/mol a 500.000 g/mol y especialmente de 1.000 g/mol a 300.000 g/mol. La densidad de los polímeros inventados puede ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ y preferiblemente, para los polímeros que contienen etileno, de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³.

Los polímeros de la invención pueden diferenciarse de copolímeros aleatorios convencionales, mezclas físicas de polímeros, y copolímeros en bloque preparados por medio de adición de monómeros secuencial, catalizadores fluxionales o por técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica, debido a la distribución de peso molecular

única mencionada anteriormente. Si está presente, las regiones o bloques separados en cada polímero son relativamente uniformes, dependiendo de la uniformidad de condiciones del reactor y químicamente distinto el uno del otro. Esto es, la distribución de comonómeros, tacticidad u otra propiedad de segmentos en el polímero son relativamente uniformes en el mismo bloque o segmento. Sin embargo, la longitud de bloque promedio no es una distribución estrecha, aunque deseablemente es una distribución más probable. Dichos productos poliméricos que tienen dos o más bloques o segmentos y una distribución de tamaño más ancha que un copolímero en bloque convencional preparado por técnicas aniónicas, se denominan en esta memoria como copolímeros de pseudo-bloque. Los polímeros tienen propiedades que se aproximan en muchos aspectos, aquellos de copolímeros de bloque puro, y en algunos aspectos que exceden las propiedades de los copolímeros de bloque puro.

Varios aditivos pueden incorporarse de forma útil en las presentes composiciones en cantidades que no quitan valor a las propiedades de la composición resultante. Estos aditivos incluyen agentes de refuerzo, cargas que incluyen materiales conductores y no conductores, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizadores al calor y luz, colorantes, extensores, reticuladores, agentes de soplado, plastificadores, retardantes de llama, agentes anti-goteo, lubricantes, aditivos de deslizamiento, auxiliares anti-bloqueo, antidegradantes, suavizantes, ceras y pigmentos.

Aplicaciones y Usos Finales

La composición polimérica de la invención puede emplearse en una variedad de procedimientos de fabricación termoplástica convencionales para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa preparada por procedimientos de revestimiento por colada, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden los presentes polímeros, incluyen mezclas con otros polímeros y aditivos naturales o sintéticos, que incluyen los agentes de refuerzo, cargas, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizadores de calor y luz, colorantes, extensores, reticulantes, agentes de soplado, plastificantes, retardantes de llama, agentes anti-goteo, lubricantes, aditivos de deslizamiento, auxiliares anti-bloqueo, antidegradantes, suavizantes, ceras y pigmentos mencionados anteriormente.

Las fibras que pueden prepararse a partir de los polímeros o mezclas presentes incluyen fibras discontinuas, de estopa, multicomponentes, con vaina/núcleo, retorcidas y de monofilamentos. Procedimientos de formación de fibras adecuados incluyen técnicas de unión por centrifugación, soplado en fundido, como se describe en los documentos USP 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566 y 4.322.027, fibras tejidas de gel como se describe en el documento USP 4.413.110, telas tejidas y no tejidas, como se describe en el documento USP 3.485.706, o estructuras elaboradas a partir de dichas fibras, que incluyen mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nilón o algodón, artículos termoformados, formas extrudidas, que incluyen extrusiones y co-extrusiones de perfil, artículos calandrados e hilos o fibras estirados, retorcidos o rizados. Los nuevos polímeros descritos en esta memoria también son útiles para operaciones de revestimiento de alambres o cables, además de en la extrusión de láminas para operaciones de formación al vacío y artículos moldeados de formación, incluyendo el uso de moldeo por inyección, procedimiento de moldeo por soplado o procedimientos de rotomoldeo. Las composiciones que comprenden los polímeros de olefina también pueden formarse en artículos fabricados, tales como los mencionados anteriormente usando técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales que son bien conocidas por los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefinas.

Las dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) también pueden formarse usando los actuales polímeros o formulaciones que los comprenden. Espumas que hacen espuma que comprenden los polímeros inventados también pueden formarse, usando por ejemplo el procedimiento descrito en el documento WO04/021622. Los polímeros también pueden reticularse por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulado. Los polímeros también pueden modificarse químicamente, tal como por injerto (por ejemplo, mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

Polímeros adecuados para mezclar con los polímeros de la invención incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para mezclas incluyen polipropileno (tanto polipropileno modificado por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), varios tipos de polietileno, que incluyen LDPE libre de radicales, de alta presión, LLDPE de Ziegler Natta, PE de metaloceno, que incluyen PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en los documentos USP 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341, etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogéneos tales como plastómeros y elastómeros de olefina, copolímeros con base de etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles con la marca registrada VERSIFY™ disponibles en The Dow Chemical Company y VISTAMAXX™ disponible de ExxonMobil, también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden la presente composición polimérica.

Las mezclas pueden prepararse mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura alrededor de o superior a la temperatura del punto de fusión de uno o ambos componentes. Para la mayoría de las presentes composiciones, esta temperatura puede estar por encima de 130°C, 145°C, o incluso por encima 150°C. Puede emplearse equipo típico de mezcla o amasado de polímero que sea capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y plastificar en fundido la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadoras, extrusores (tanto de un único husillo como de husillo doble), mezcladoras Banbury y calandradoras. La secuencia de mezcla y el método pueden depender de la composición final. También puede emplearse una combinación de mezcladores por cargas Banbury y mezcladores continuos, tal como un mezclador Banbury seguido por un molino mezclador seguido por un extrusor.

Las composiciones de mezcla pueden contener aceites de procesado, plastificantes y auxiliares de procesado. Los aceites de procesado de caucho tienen unas ciertas denominaciones de ASTM y los aceites de procesado paraafínicos, nafténicos o aromáticos son todos adecuados para el uso. Generalmente se emplean de 0 a 150 partes, más preferiblemente 0 a 100 partes y lo más preferiblemente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de composición polimérica total. Cantidades mayores de aceite pueden tender a mejorar el procesado del producto resultante a expensas de algunas propiedades físicas. Auxiliares de procesado adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de zinc, (poli)alcoholes incluyendo glicoles, éteres de (poli)alcohol, que incluyen glicoléteres, (poli)ésteres, que incluyen (poli)glicolésteres y derivados de sales metálicas, especialmente de sal de metales del Grupo 1 o 2 o zinc, de los mismos.

Las composiciones según la invención pueden contener también agentes anti-ozono y antioxidantes que se conocen por un experto. Los agentes anti-ozono pueden ser protectores físicos, tales como materiales céreos que alcanzan la superficie y protegen la parte del oxígeno u ozono o pueden ser protectores químicos que reaccionan con el oxígeno o el ozono. Los protectores químicos adecuados incluyen fenoles estirenados, fenol octilado butilado, di(metilbencil)fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados de p-cresol y dicitopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster y mezclas de los mismos. Algunas marcas registradas representativas de dichos productos son antioxidante Wingstay™ S, antioxidante Polystay™ 100, antioxidante Polystay™ 100 AZ, antioxidante Polystay™ 200, antioxidante Wingstay™ L, antioxidante Wingstay™ LHLS, antioxidante Wingstay™ K, antioxidante Wingstay™ 29, antioxidante Wingstay™ SN-1 y antioxidantes Irganox™. En algunas solicitudes, los antioxidantes y agentes antiozono usados serán preferiblemente no colorantes y no migratorios.

Para proporcionar estabilidad adicional frente a la radiación UV, también pueden usarse estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas (HALS) y absorbentes UV. Ejemplos adecuados incluyen Tinuvin™ 123, Tinuvin™ 144, Tinuvin™ 622, Tinuvin™ 765, Tinuvin™ 770 y Tinuvin™ 780, disponibles de Ciba Specialty Chemicals, y Chemisorb™ T944, disponible de Cytex Plastics, Houston TX, USA. Puede incluirse adicionalmente un ácido de Lewis con un compuesto HALS para alcanzar una calidad superficial superior, como se describe en el documento USP 6.051.681.

Para algunas composiciones, puede emplearse un procedimiento adicional de mezcla para dispersar previamente los antioxidantes, agentes antiozono, pigmento, absorbentes de UV y/o estabilizadores frente a la luz para formar una mezcla madre y posteriormente formar las mezclas poliméricas a partir de ellos.

Ciertas composiciones según la invención, especialmente las que contienen el remanente de un comonomero de dieno conjugado, pueden reticularse posteriormente para formar composiciones curadas. Agentes de reticulado adecuados (también denominados como agentes de curado o vulcanizado) para usar en esta memoria incluyen compuestos con base de azufre, base de peróxido o base fenólica. Ejemplos de los materiales anteriores se encuentran en la técnica, incluyendo en los documentos USP: 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 y 5.248.729.

Cuando se emplean agentes de curado con base de azufre, también pueden usarse aceleradores y activadores del curado. Los aceleradores se usan para controlar el tiempo y/o la temperatura necesarios para la vulcanización dinámica y para mejorar las propiedades del artículo reticulado resultante. En una realización se usa un único acelerador o acelerador primario. El(los) acelerador(es) primario(s) puede(n) usarse en cantidades totales que oscilan de 0,5 a 4, preferiblemente de 0,8 a 1,5 phr, en base al peso total de la composición. En otra realización, podrían usarse combinaciones de un acelerador primario y uno secundario, usándose el acelerador secundario en cantidades menores, tales como de 0,05 a 3 phr, para activar y mejorar las propiedades del artículo curado. Las combinaciones de aceleradores generalmente producen artículos que tienen propiedades que son algo mejores que las producidas mediante el uso de un único acelerador. Además, se pueden usar aceleradores de acción retardada que no están afectados por las temperaturas normales de procesado y aún producen un curado satisfactorio a las temperaturas de vulcanizado ordinarias. También pueden usarse retardantes de la vulcanización. Tipos adecuados de aceleradores que pueden usarse en la presente invención son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiouramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. Preferiblemente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario es preferiblemente un compuesto de guanidina, ditiocarbamato o tiourama. También pueden usarse ciertos auxiliares de procesado y activadores del curado tales como ácido esteárico y ZnO. Cuando se usan agentes de curado con base de peróxido, pueden usarse co-activadores o co-agentes en combinación con ellos. Los co-agentes adecuados incluyen triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato

de triilo (TAIC), entre otros. El uso de reticuladores de peróxido y coagentes opcionales usados para la vulcanización dinámica parcial o completa se conocen en la técnica y se describen por ejemplo en la publicación "Peroxide Vulcanization of Elastomer", Vol. 74, Núm. 3, Julio-Agosto 2001.

5 El grado de reticulado en una composición curada según la invención puede medirse disolviendo la composición en un disolvente durante una duración especificada, y calculando el porcentaje de gel o caucho no extraíble. El porcentaje de gel normalmente aumenta al aumentar los niveles de reticulado. Para artículos curados según la invención, el contenido de gel en porcentaje está deseablemente en el intervalo de 5 a 100 por ciento.

10 Las presentes composiciones y mezclas de las mismas poseen únicamente propiedades de resistencia de fusión mejoradas debido a la presencia del componente de alto peso molecular y distribución única de peso molecular, permitiendo así que las presentes composiciones y mezclas de las mismas se empleen de forma útil en espuma y en aplicaciones de termoformación donde se desea alta resistencia de fusión.

15 Las composiciones termoplásticas según la invención también pueden contener cargas orgánicas o inorgánicas u otros aditivos, tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (incluyendo nilón, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras metálicas, cable, malla, copos o partículas, silicatos, fosfatos o carbonatos en capas expansibles, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, filamentos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas que incluyen nanotubos y nanofibras, wollastonita, grafito, zeolitas y cerámicas, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o titanias. También pueden emplearse aceites con base de silano u otros agentes de acoplamiento para un mejor enlace de la carga. Aditivos adecuados adicionales incluyen agentes de pegajosidad; aceites, que incluyen aceites paraafínicos o naftalénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros según la invención.

20 Las composiciones poliméricas de esta invención, incluyendo las mezclas anteriores, pueden procesarse mediante técnicas de moldeo convencionales, tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por colada, sobremoldeo, moldeo por inserción, moldeo por soplado y otras técnicas. Pueden producirse películas, incluyendo películas multicapa, mediante procedimientos de colado o ensanchado, incluyendo procedimientos de soplado de película.

Métodos de ensayo

En la descripción de caracterización anterior y los ejemplos que siguen pueden emplearse las siguientes técnicas analíticas:

Método CRYSTAF estándar

30 Se determinan las distribuciones de ramificación por fraccionamiento de análisis de cristalización (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en PolymerChar™, Valencia, España. Se disuelven las muestras en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/mL) durante 1 hora y se estabilizan a 95°C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo oscilan de 95 a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0,2°C/min. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de disolución de polímero. La concentración soluble acumulada se mide cuando el polímero cristaliza mientras se disminuye la temperatura. La derivada analítica del perfil acumulado refleja la distribución de ramificación de cadena corta del polímero.

40 Se identifican la temperatura y el área del pico por CRYSTAF mediante el módulo de análisis de picos incluido en el software CRYSTAF (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de búsqueda de picos de CRYSTAF identifica una temperatura del pico como un máximo en el dW/dT y el área entre las inflexiones positivas mayores a ambos lados del pico identificado en la curva derivada.

Método estándar DSC

45 Los resultados de calorimetría de barrido diferencial se determinan usando un DSC modelo Q1000 de TAI™ equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y una automuestreadora. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se prensa en una película fina y se funde en la prensa a 175°C y después se enfría al aire a temperatura ambiente (25°C). Aproximadamente 10 mg de material en forma de un disco de 5-6 mm de diámetro se pesa de forma segura y se coloca en una bandeja de papel de aluminio (aproximadamente 50 mg) que se cierra entonces por corrugado. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. Se calienta rápidamente la muestra a 180°C y se deja isoterma durante 3 minutos para eliminar cualquier historial térmico previo. Se enfría entonces la muestra a -40°C, a velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. Se calienta después la muestra a 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

55 El pico de fusión por DSC se mide como el máximo en caudal de calor (W/g) con respecto a la línea base lineal dibujada entre -30°C y el final de la fusión. El calor de fusión se mide como el área bajo la curva de fusión entre -3Q°C y el final de la fusión usando una línea base lineal.

Resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión se mide en placas moldeadas por compresión según la norma ISO 4649. Se presenta el valor medio de 3 medidas. Se moldean por compresión placas de 6,4 mm de espesor usando una prensa en caliente (Modelo núm. 4095-4PR1001R de Carver™). Los gránulos se colocan entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 min, seguido por 1,3 MPa durante 3 min, y después 2,6 MPa durante 3 min. Después la película se enfría en la prensa con agua fría corriente a 1,3 MPa durante 1 min.

Método GPC

El sistema cromatográfico de permeación en gel consiste en o bien un instrumento de Polymer Laboratories™ Modelo PL-210 o de Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimientos de columna y cinta transportadora se operan a 140°C. Se usan tres columnas de Mezcla B de 10 micras de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 ml/minuto.

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que oscilan de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de combinación con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, RU). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se ejecutan primero y para disminuir el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0.

Deformación permanente por compresión

La deformación permanente por compresión se mide según la norma ASTM D 395. La muestra se prepara apilando discos redondos de 25,4 mm de diámetro de espesores de 3,2 mm, 2,0 mm y 0,25 mm hasta que se alcanza un espesor total de 12,7 mm. Los discos se cortan de placas de 12,7 cm x 12,7 cm moldeadas por compresión moldeadas con una prensa caliente bajo las condiciones siguientes: presión cero durante 3 min a 190°C, seguido por 86 MPa durante 2 min a 190°C, seguido por enfriamiento dentro de la prensa con agua corriente fría a 86 MPa.

Densidad

La medida de densidad se lleva a cabo según la norma ASTM D 1928. Las medidas se hacen dentro de una hora de prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Módulo Flexural/Secante

Las muestras se moldean por compresión usando la norma ASTM D 1928. Los módulos flexural y secante al 2 por ciento se miden según la norma ASTM D-790.

Propiedades ópticas, tracción, histéresis y desgarró

Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de espesor usando una prensa caliente (Carver Modelo núm. 4095-4PR1001R). Se colocan los gránulos entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 min, seguido por 1,3 MPa durante 3 min y después 2,6 MPa durante 3 min. Después se enfría la película en la prensa con agua fría corriente a 1,3 MPa durante 1 min. Las películas moldeadas por compresión se usan para medidas ópticas, comportamiento de tracción, recuperación y relajación de la tensión.

La claridad se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner™ como se especifica en la norma ASTM D 1746.

El brillo a 45° se mide usando un bróilómetro BYK Gardner Microgloss 45° como se especifica en la norma ASTM D-2457

La turbidez interna se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner en base al procedimiento A de la norma ASTM D 1003. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para eliminar los arañazos superficiales.

El comportamiento de tensión-deformación en tensión uniaxial se mide usando especímenes de microtracción según la norma ASTM D 1708. Las muestras se estiran con un Instron al 500 por ciento (%) min⁻¹ a 21°C. La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura se presentan a partir de la media de 5 especímenes.

La histéresis al 100% y al 300% se determina a partir de la carga cíclica a deformaciones de 100% y 300% según la norma ASTM D 1708 con un instrumento Instron™. La muestra se carga y se descarga a $267\% \cdot \text{min}^{-1}$ durante 3 ciclos a 21°C. Los experimentos cíclicos a 300% y 80°C se llevan a cabo usando una cámara ambiental. En el experimento a 80°C se deja que la muestra se equilibre durante 45 minutos a la temperatura del ensayo antes de realizar el ensayo. En el experimento cíclico a 21°C, con deformación de 300%, se registra la tensión de retracción a deformación de 150% a partir del primer ciclo de descarga. El porcentaje de recuperación para todos los experimentos se calcula a partir del primer ciclo de descarga usando la deformación a la que la carga vuelve a la línea base. El porcentaje de recuperación se define como:

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

- 10 donde ε_f es la deformación sufrida para la carga cíclica y ε_s es la deformación en la que la carga vuelve a la línea base durante el primer ciclo de descarga.

La relajación de la tensión se mide al 50 por ciento de deformación y a 37°C durante 12 horas usando un instrumento Instron™ equipado con una cámara ambiental. La geometría del calibrador fue de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Después de equilibrar a 37°C durante 45 min en la cámara ambiental, la muestra se estiró al 50% de deformación a $333\% \cdot \text{min}^{-1}$. La tensión se registró como una función del tiempo durante 12 horas. El porcentaje de relajación de tensión después de 12 horas se calculó usando la fórmula:

$$\% \text{ de relajación de tensión} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

donde L_0 es la carga a 50% de deformación a tiempo 0 y L_{12} es la carga a 50 por ciento de deformación después de 12 horas.

- 20 Los experimentos de desgarro entallado por tracción se realizan en muestras que tienen una densidad de 0,88 g/cc o menos usando un instrumento Instron™. La geometría consiste en una sección del calibrador de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm con una entalladura de 2 mm cortada en la muestra a la mitad de la longitud del espécimen. La muestra se estira a $508 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ a 21°C hasta que se rompe. La energía de desgarro se calcula como el área bajo la curva de tensión-alargamiento hasta la deformación para la carga máxima. Se presenta una media de al menos 3 especímenes.

TMA

- 30 El análisis termomecánico se realiza en discos moldeados por compresión de 30 mm de diámetro x 3,3 mm de espesor, formados a 180°C y presión de moldeo de 10 MPa durante 5 minutos y después apagados por aire. El instrumento usado es un TMA 7, marca disponible en Perkin-Elmer™. En el ensayo, se aplica una sonda con una punta de 1,5 mm de radio (P/N N519-0416) a la superficie del disco de la muestra con una fuerza de 1N. La temperatura se eleva a 5°C/min desde 25°C. La distancia de penetración de la sonda se mide como una función de la temperatura. El experimento acaba cuando la sonda ha penetrado 1 mm en la muestra.

DMA

- 35 El análisis mecánico dinámico (DMA) se mide en discos moldeados por compresión formados en una prensa caliente a 180°C a una presión de 10 MPa durante 5 minutos y después enfriados con agua en la prensa a 90°C/min. El ensayo se realiza usando un reómetro de deformación controlada ARES™ (TA instruments) equipado con ranuras duales en resalte para el ensayo de torsión.

- 40 Se prensa una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones 32 x 12 mm. La muestra se sujeta con abrazaderas a ambos extremos entre las ranuras separadas por 10 mm (separación entre sujeciones, ΔL) y se somete a sucesivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). A cada temperatura se mide el módulo de torsión G' a una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de la deformación entre 0,1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que el par es suficiente y que la medida permanece en régimen lineal.

- 45 Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo auto-tensión) para evitar holgura en la probeta cuando se produce la expansión térmica. Como consecuencia, la separación entre las sujeciones ΔL aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o de ablandamiento de la muestra de polímero. El ensayo finaliza a la temperatura máxima o cuando la distancia entre las ranuras alcanza 65 mm.

Comportamiento de formación de bloques de gránulos

Se cargan gránulos (150 g) en un cilindro hueco de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro que está hecho de dos mitades que se mantienen juntas mediante una abrazadera de sujeción. Se aplica una carga de 2,75 lb (1,25 kg) a los

gránulos en el cilindro a 45°C durante 3 días. Después de 3 días, los gránulos se agrupan levemente en un tapón con forma cilíndrica. El tapón se retira de la forma y se mide la fuerza de formación de bloques de gránulos cargando el cilindro de gránulos formados en bloques por compresión usando un instrumento Instron™ para medir la fuerza compresora necesaria para romper el cilindro en gránulos.

5 Propiedades de fusión

El caudal de fusión (MFR) y el índice de fusión, o I₂, se miden de acuerdo con la norma ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg.

ATREF

- 10 El análisis por fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF) se realiza según el método descrito en el documento USP 4.798.081. La composición a analizar se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura a 20°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna se equipa con un detector de infrarrojos. Se genera entonces una curva del cromatograma de ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) de 20 a 15 120°C a una velocidad de 1,5°C/min.

Realizaciones específicas

Las siguientes realizaciones específicas de la invención y combinaciones de las mismas son especialmente adecuadas y se delinean aquí para proporcionar una descripción detallada para las reivindicaciones adjuntas.

- 20 1. Un procedimiento para preparar un polímero ramificado que comprende polimerizar uno o más monómeros polimerizables de adición y un agente de transporte polimerizable en presencia de al menos un catalizador de polimerización de adición que comprende un compuesto o complejo metálico y un cocatalizador bajo condiciones caracterizadas por la formación de un polímero ramificado, en donde el agente de transporte polimerizable tiene uno o más restos polimerizables.
- 25 2. Un procedimiento según la realización 1 en donde al menos algunas de las ramas son ramas de cadena larga formadas a partir de la polimerización de dos o más unidades de monómero.
3. El procedimiento según la realización 1 en donde diferentes segmentos del polímero se preparan bajo condiciones de procedimiento diferentes.
4. El procedimiento de la realización 1 en donde dos o más catalizadores de polimerización se emplean en la polimerización.
- 30 5. El procedimiento de la realización 4 en donde los dos o más catalizadores de polimerización se emplean en reactores de polimerización separados conectados en serie.
6. El procedimiento de la realización 4 en donde la polimerización se realiza en un único reactor.
7. Un procedimiento según la realización 1 en donde el catalizador comprende un complejo metálico que corresponde a la fórmula:

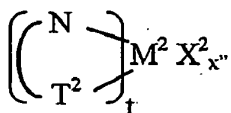


- 35 en donde:
- R¹¹ se selecciona de alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo y derivados sustituidos de forma inerte de los mismos que contienen de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno o un derivado divalente de los mismos;
- 40 T¹ es un grupo en puente divalente de 1 a 41 átomos distintos del hidrógeno, preferiblemente de 1 a 20 átomos distintos del hidrógeno, y lo más preferiblemente un grupo metileno o silano sustituido con mono o di(hidrocarbilo C₁₋₂₀); y
- R¹² es un grupo heteroarilo C₅₋₂₀ contiene una funcionalidad de base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido o un derivado divalente de los mismos;
- M¹ es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;
- 45 X¹ es un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

x' es un número de 0 a 5 que indica el número de dichos grupos X¹; y

los enlaces, enlaces opcionales e interacciones dadoras de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente, o

un complejo metálico correspondiente a la fórmula:



5

en donde

M² es un metal de los Grupos 4-10 de la Tabla Periódica de los Elementos;

T² es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;

X² es halo, hidrocarbilo o hidrocarbiloxi;

10 t es uno o dos;

x'' es un número seleccionado para proporcionar el equilibrio de cargas;

y T² y N están unidos por un ligando en puente.

8. Un procedimiento para preparar un copolímero ramificado de forma múltiple que comprende:

15 polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un agente de transporte polimerizable, provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial terminado por un agente de transporte y que contiene grupos funcionales polimerizables de adición en él;

20 continuar la polimerización en el reactor de polimerización igual o diferente, opcionalmente en presencia de uno o más catalizadores de polimerización adicionales, cocatalizadores, monómeros o agentes de transporte de cadena, de manera que se forma un segundo segmento polimérico unido a algo o todo el polímero inicial por medio de la funcionalidad polimerizable de adición del agente de transporte polimerizable.

9. Un procedimiento para preparar un copolímero ramificado de forma múltiple que comprende:

polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un agente de transporte polimerizable en un reactor de polimerización provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte polimerizado en él;

25 descargar el producto de reacción del primer reactor o zona a un segundo reactor o zona de polimerización que opera bajo condiciones de polimerización que son distinguibles de aquellas del primer reactor o zona de polimerización;

transferir al menos algo del polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte a un sitio catalítico activo en el segundo reactor o zona de polimerización; y

30 llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor o zona de polimerización de manera que se forma un segundo segmento polimérico unido a algo o todo el polímero inicial y que tiene propiedades poliméricas distinguibles a partir del segmento polimérico inicial.

10. Un procedimiento para preparar un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple que comprende:

35 polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un agente de transporte polimerizable, provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial terminado por un agente de transporte y que contiene grupos funcionales polimerizables de adición en él;

40 continuar la polimerización en el reactor de polimerización igual o diferente, opcionalmente en presencia de uno o más catalizadores de polimerización adicionales, cocatalizadores, monómeros, o agentes de transporte de cadena, de manera que se forma un segundo segmento polimérico que es distinguible del segmento de polímero inicial y unido a algo o todo el polímero inicial por medio de la funcionalidad polimerizable de adición del agente de transporte polimerizable.

9. Un procedimiento para preparar un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple que comprende:

polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un agente de transporte polimerizable en un reactor de polimerización provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte polimerizado en él;

5 descargar el producto de reacción del primer reactor o zona a un segundo reactor o zona de polimerización que opera bajo condiciones de polimerización que son distinguibles de aquellas del primer reactor o zona de polimerización;

transferir al menos algo del polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte a un sitio catalítico activo en el segundo reactor o zona de polimerización; y

10 llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor o zona de polimerización de manera que se forma un segundo segmento polimérico que es distinguible del segmento polimérico inicial y unido a algo o todo de los segmentos poliméricos iniciales.

12. Un copolímero de pseudo-bloque ramificado obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las realizaciones anteriores, comprendiendo dicho copolímero dos o más bloques o segmentos distinguibles caracterizados por una distribución más probable de tamaños de bloque unidos por medio del remanente del agente de transporte polimerizable.

13. Un copolímero de pseudo-bloque, ramificado de forma múltiple, según la realización 12.

14. Un copolímero de pseudo-bloque, ramificado de forma múltiple, según la realización 13 que tiene un tipo peine de arquitectura molecular.

20 15. Un copolímero de pseudo-bloque, ramificado o ramificado de forma múltiple, según cualquiera de las realizaciones 12-14 que comprende una forma polimerizada etileno y un comonómero copolimerizable que tiene de 3 a 20 carbonos.

25 16. Un copolímero de pseudo-bloque, ramificado o ramificado de forma múltiple, según la realización 15 que comprende en forma polimerizada etileno y un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable que tiene de 4 a 20 carbonos, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene de 4 a 20 carbonos.

17. Una mezcla de polímeros que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico, preferiblemente un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno y un comonómero copolimerizable que tiene de 3 a 20 carbonos, o un homopolímero de propileno; y (2) un copolímero de pseudo-bloque, ramificado o ramificado de forma múltiple, según la realización 15 o preparado según el procedimiento de cualquiera de las realizaciones 1-9.

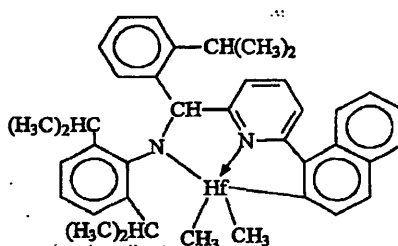
30 El experto en la técnica apreciará que la invención descrita en esta memoria puede ponerse en práctica en ausencia de cualquier componente que no se haya descrito específicamente.

Ejemplos

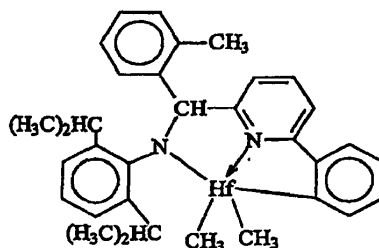
35 Los siguientes ejemplos se proporcionan como ilustración adicional de la invención y no se deben interpretar como limitantes. El término "toda la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, el término "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25°C, y el término "alcanos mezclados" se refiere a una mezcla obtenida comercialmente de hidrocarburos alifáticos C₆₋₉ disponible bajo la denominación comercial Isopar E[®], de Exxon Mobil Chemicals Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto de esta memoria no se adapte a la representación estructural del mismo, regulará la representación estructural. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de cribado se llevan a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados fueron de grado HPLC y se secaron antes de su uso.

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

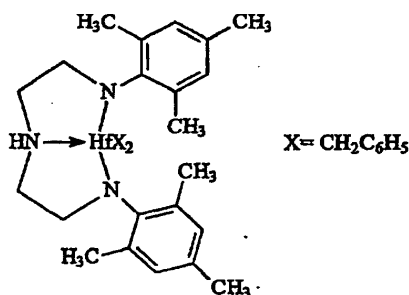
45 Catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado según las enseñanzas de los documentos WO 03/40195 y WO 04/24740.



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

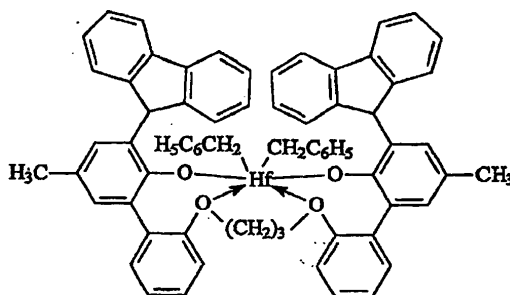


Catalizador (A3) es bis[N,N'''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio dibencilo.

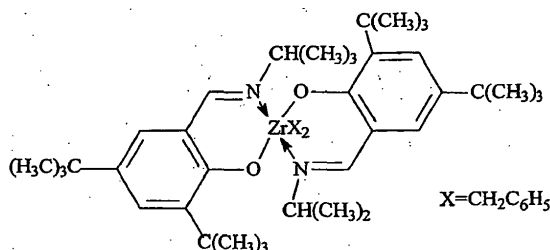


5

Catalizador (A4) es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diilzirconio (IV) dibencilo, preparado esencialmente según las enseñanzas del documento US-A-2004/0010103.



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



10

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

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

Se añade 3,5-di-t-butilsalicilaldehído (3,00 g) a 10 mL de isopropilamina. La disolución se vuelve rápidamente amarilla brillante. Después de agitar a temperatura ambiente durante 3 horas, se eliminan los compuestos volátiles al vacío para obtener un sólido cristalino amarillo brillante (rendimiento de 97 por ciento).

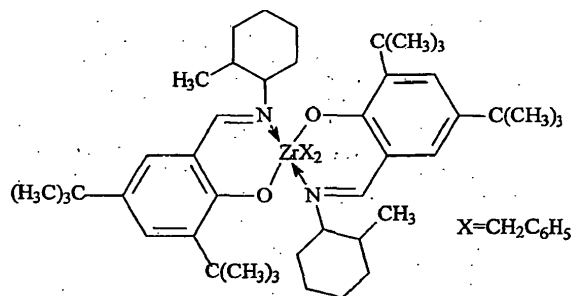
15

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

Una disolución de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmoles) en 5 ml de tolueno se añade lentamente a una disolución de $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 mg, 1,1 mmoles) en 50 mL de tolueno. La disolución amarilla oscura resultante se agita durante 30 minutos. Se elimina el disolvente a presión reducida para obtener el producto deseado como un sólido marrón rojizo.

20

Catalizador (A6) es bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio dibencilo



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

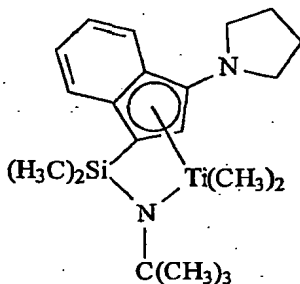
a) Preparación de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina

- 5 Se disuelve 2-metilciclohexilamina (8,44 mL, 64,0 mmoles) en metanol (90 mL) y se añade di-t-butilsalicilaldehído (10,00 g, 42,67 mmoles). La mezcla de reacción se agita durante tres horas y después se enfría a -25°C durante 12 horas. El precipitado sólido amarillo resultante se recoge por filtración y se lava con metanol frío (2 x 15 mL) y después se seca a presión reducida. El rendimiento es de 11,17 g de un sólido amarillo. ^1H RMN es consistente con el producto deseado como una mezcla de isómeros.

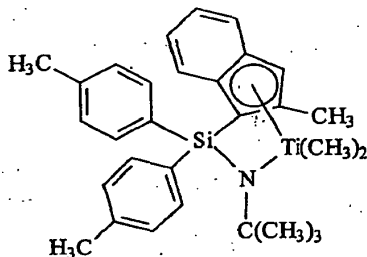
10 b) Preparación de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio dibencilo

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

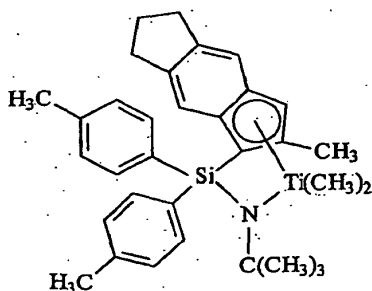
- 15 Catalizador (A7) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a- η -inden-1-il)silanotitanio dimetilo preparado esencialmente según las técnicas del documento USP 6.268.444:



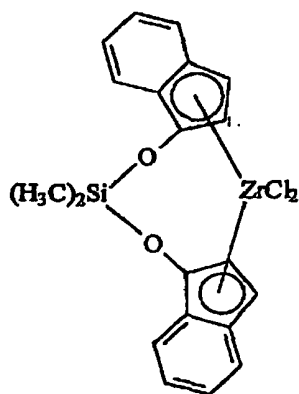
Catalizador (A8) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a- η -inden-1-il)silanotitanio dimetilo preparado esencialmente según las enseñanzas del documento US-A-2003/004286:



Catalizador (A9) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a- η -s-indacen-1-il)silanotitanio dimetilo preparado esencialmente según las enseñanzas del documento US-A-2003/004286:



Catalizador (A10) es dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)zirconio disponible en Sigma-Aldrich:



- 5 Cocatalizador 1 Una mezcla de sales de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amonio de tetrakis(pentafluorofenil)borato (denominado en adelante borato de armeenio), preparada por reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C₆F₅)₄], esencialmente como se describe en el documento USP 5.919.9883, Ej. 2.

Cocatalizador 2 Sal mixta de alquil C₁₄₋₁₈ dimetilamonio de bis(tris(pentafluorofenil)-aluminio)-2-undecilimidazolidina, preparada según el documento USP 6.395.671, Ej. 16.

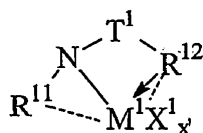
- 10 Agentes de transporte polimerizables Los agentes de transporte polimerizables empleados incluyen (vinil)etilzinc (PSA1), (p-vinilbencil)etilzinc (PSA2), (vinil)1-dodecilzinc (PSA3), (2-propen-1-il)(trimetilsililmetil)zinc (PSA4), (1,4-butileno)di((2-propen-1-il)zinc) (PSA5), bromuro de 5-hexenilzinc (PSA6), (2-propen-1-il)dimetilaluminio (PSA7), bromuro de di(2-propen-1-il)aluminio (PSA8), di(5-hexenilzinc) (PSA9), 5-hexeniletizinc (PSA10) y (5-hexenil)t-butilzinc (PSA11).

15 Condiciones generales de la polimerización en paralelo de alto rendimiento

- Las polimerizaciones se realizan usando un reactor de polimerización paralela (PPR) de alto rendimiento disponible en Symyx™ Technologies, Inc. y operado esencialmente según los documentos USP 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 y 6.316.663. Las copolimerizaciones de etileno se realizan a 130°C y 80 psi (550 kPa) con etileno según demanda usando 1,2 equivalentes de cocatalizador 2 en base al catalizador total usado. El PPR está comprendido por 48 células de reactor individuales en una disposición de 6 x 8 cada una ajustada con un tubo de cristal pre-pesado. El volumen de trabajo de cada celda de reactor es de 6000 µL. Cada celda está controlada en presión y temperatura con agitación proporcionada por paletas agitadoras individuales. El gas de monómero y el gas de apagado (aire) se bombean directamente en la unidad de PPR y están controlados por válvulas automáticas. Los reactivos líquidos se añaden en forma robotizada a cada celda de reactor mediante jeringas y el disolvente del depósito es mezcla de alcanos. El orden de adición es disolvente de alcanos mezclados (4 ml), etileno, comonómero de 1-octeno (143 mg), 0,419 µmoles de cocatalizador, agente de transporte polimerizable en las cantidades indicadas, y finalmente, 0,3495 µmoles de catalizador A3. Después del apagado, los reactores se enfrían y se descargan los tubos de cristal. Los tubos se transfieren a una unidad de centrifugado/secado al vacío y se secan durante 12 horas a 60°C. Los tubos que contienen el polímero seco se pesan y la diferencia entre este peso y el peso de tara da el rendimiento neto de polímero. Las composiciones poliméricas resultantes se miden por peso molecular (Mw y Mn) usando GPC. Se calcula el índice de polidispersión (PDI = Mw/Mn) para cada polímero. La presencia de alguna cantidad de polímero tanto de alto como bajo peso molecular (PDI bimodal) es evidencia de formación de alguna cantidad de un copolímero ramificado según la invención.

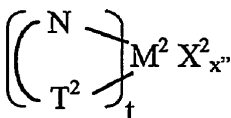
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un polímero ramificado que comprende polimerizar uno o más monómeros polimerizables de adición y un agente de transporte polimerizable en presencia de al menos un catalizador de polimerización de adición que comprende un compuesto o complejo metálico y un cocatalizador bajo condiciones caracterizadas por la formación de un polímero ramificado, en donde el agente de transporte polimerizable tiene uno o más restos polimerizables.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en donde al menos algunas de las ramas son ramas de cadena larga formadas a partir de la polimerización de dos o más unidades de monómero.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 en donde diferentes segmentos del polímero se preparan bajo condiciones de procedimiento diferentes.
4. El procedimiento según la reivindicación 1 en donde dos o más catalizadores de polimerización se emplean en la polimerización.
5. El procedimiento según la reivindicación 4 en donde los dos o más catalizadores de polimerización se emplean en reactores de polimerización separados conectados en serie.
6. El procedimiento según la reivindicación 4 en donde la polimerización se realiza en un único reactor.
7. Un procedimiento según la reivindicación 1 en donde el catalizador comprende un complejo metálico que corresponde a la fórmula



en donde

- R¹¹ se selecciona de alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo y derivados sustituidos de forma inerte de los mismos que contienen de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno o un derivado divalente de los mismos;
- T¹ es un grupo en puente divalente de 1 a 41 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente 1 a 20 átomos distintos de hidrógeno, y lo más preferiblemente un grupo metileno o silano sustituido con mono o di-hidrocarbilo C₁-₂₀; y
- R¹² es un grupo heteroarilo C₅-₂₀ que contiene funcionalidad de base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido o un derivado divalente de los mismos;
- M¹ es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;
- X¹ es un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;
- X¹' es un número de 0 a 5 que indica el número de dichos grupos X¹; y
- los enlaces, enlaces opcionales e interacciones dadoras de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente, o
- un complejo metálico correspondiente a la fórmula:



en donde

- M² es un metal de los Grupos 4-10 de la Tabla Periódica de los Elementos;
- T² es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;
- X² es halo, hidrocarbilo o hidrocarbiloxi;
- t es uno o dos;
- x" es un número seleccionado para proporcionar el equilibrio de cargas;

y T² y N están unidos por un ligando en puente.

8. Un procedimiento para preparar un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple que comprende:

5 polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un agente de transporte polimerizable en un reactor de polimerización provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte polimerizado en él;

descargar el producto de reacción del primer reactor o zona a un segundo reactor o zona de polimerización que opera bajo condiciones de polimerización que son distinguibles de aquellas del primer reactor o zona de polimerización;

10 transferir al menos algo del polímero inicial que contiene funcionalidad de agente de transporte a un sitio catalítico activo en el segundo reactor o zona de polimerización; y

llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor o zona de polimerización de manera que se forma un segundo segmento polimérico unido a algo o todo el polímero inicial y que tiene propiedades poliméricas distinguibles del segmento polimérico inicial.

9. Un procedimiento para preparar un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple que comprende:

15 polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina y un agente de transporte polimerizable (PSA), provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial terminado por un agente de transporte y que contiene grupos funcionales polimerizables de adición en él;

20 continuar la polimerización en el reactor de polimerización igual o diferente, opcionalmente en presencia de uno o más catalizadores de polimerización adicionales, cocatalizadores, monómeros, o agentes de transporte de cadena, de manera que se forma un segundo segmento polimérico unido a algo o todo el polímero inicial por medio de la funcionalidad polimerizable de adición del PSA.

25 10. Un copolímero de pseudo-bloque ramificado obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho copolímero dos o más bloques o segmentos distinguibles caracterizados por una distribución más probable de tamaños de bloque unidos por medio del remanente del agente de transporte polimerizable.

11. Un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple según la reivindicación 10.

12. Un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple según la reivindicación 11 que tiene un tipo peine de arquitectura molecular.

30 13. Un copolímero de pseudo-bloque ramificado de forma múltiple según la reivindicación 11 que tiene un tipo dendrimérico de arquitectura molecular.

14. Un copolímero de pseudo-bloque ramificado según la reivindicación 10, 11, 12 o 13, que comprende una forma polimerizada de etileno y un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable que tiene de 4 a 20 átomos, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene de 4 a 20 átomos.

35 15. Una mezcla de polímeros que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico, preferiblemente un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno y un comonómero copolimerizable, o un homopolímero de propileno; y (2) un copolímero de pseudo-bloque ramificado según cualquiera de las reivindicaciones 10-13 o preparado según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

Fig. 1

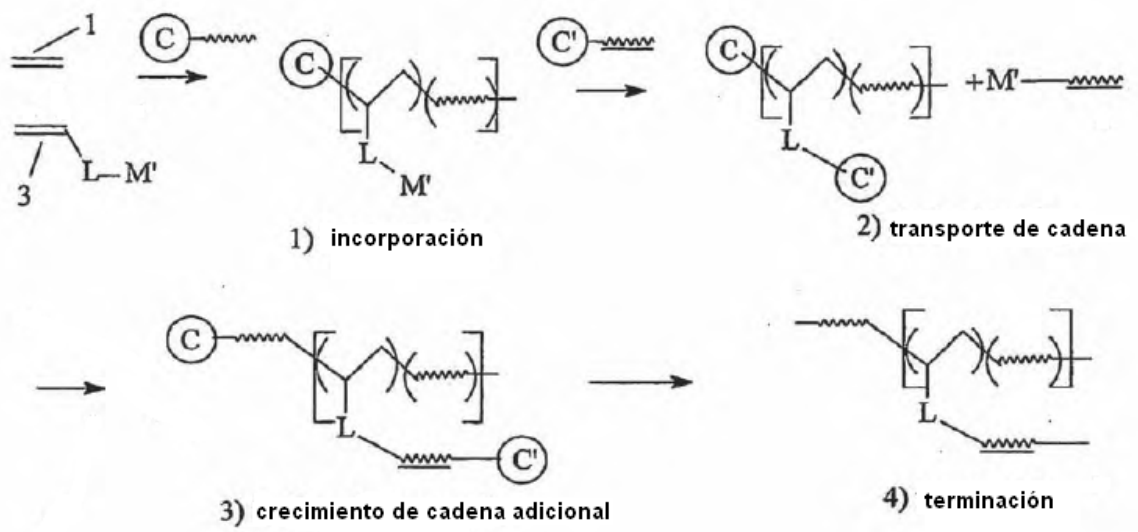


Fig. 2

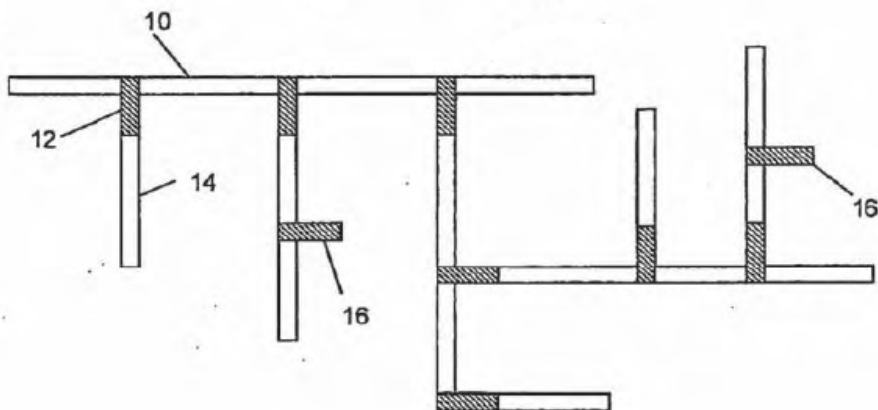


Fig. 3

