

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 469**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007** **E 07776021 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015** **EP 2024401**

54 Título: **Procedimiento de polimerización de polietileno en disolución a alta temperatura**

30 Prioridad:

17.05.2006 US 801182 P

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

23.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ABOELELLA, NERMEEN W.;
FROESE, ROBERT D.;
GRAF, DAVID D.;
KONZE, WAYDE V. y
THOMAS, PULIKKOTTIL J.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 534 469 T3

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

DESCRIPCIÓN

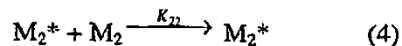
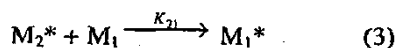
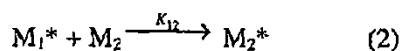
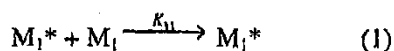
Procedimiento de polimerización de polietileno en disolución a alta temperatura

Antecedentes de la Invención

Los procedimientos de polimerización de olefinas en disolución a altas temperaturas son muy convenientes, debido a su alto rendimiento, a la menor energía necesaria para la desvolatilización que las altas temperaturas permiten y a que disminuyen las incrustaciones y la acumulación de subproductos en el sistema. Aunque los sistemas catalizadores Ziegler-Natta se pueden hacer funcionar a altas temperaturas comercialmente, estos catalizadores son poco eficientes y adolecen de incorporación pobre de comonomero, a temperaturas elevadas. Además, los polímeros producidos a partir de catalizadores de tipo Ziegler-Natta a temperaturas elevadas tienen distribuciones de pesos moleculares ensanchadas que limitan su idoneidad para su uso en muchas aplicaciones. Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales están compuestos típicamente de muchos tipos de especies catalíticas, teniendo cada una diferentes estados de oxidación del metal y diferentes entornos de coordinación con los ligandos. Los ejemplos de tales sistemas heterogéneos son conocidos e incluyen haluros metálicos activados mediante un co-catalizador organometálico, tal como cloruro de titanio soportado sobre cloruro de magnesio, activado con co-catalizadores de compuestos de organoaluminio y haluros de organoaluminio. Debido a que estos sistemas contienen más de una especie catalítica, tienen sitios de polimerización con diferentes actividades y distintas capacidades para incorporar comonomero en una cadena de polímero. La consecuencia de tal química "multi-sitios" es un producto con un control pobre de la arquitectura de la cadena de polímero. Además, las diferencias entre los sitios catalizadores individuales producen polímeros de alto peso molecular en algunos sitios y de bajo peso molecular en otros, lo que da como resultado un polímero con una distribución ancha de pesos moleculares y una composición heterogénea. Debido a esta heterogeneidad, las propiedades mecánicas y de otro tipo de los polímeros pueden dejar mucho que desear.

Más recientemente, se ha demostrado que composiciones catalizadoras basadas en complejos metálicos bien definidos, especialmente complejos de metales de transición tales como los catalizadores de geometría restringida (o CGC por sus siglas en inglés), metallocenos y post-metallocenos, dan productos con una alta incorporación de comonomero y una distribución estrecha de pesos moleculares. Sin embargo, con frecuencia, estos catalizadores tienen una baja estabilidad a altas temperaturas y también proporcionan pobres eficiencias catalíticas a temperaturas de polimerización elevadas. De manera adicional, el peso molecular de los polímeros formados a partir de estos catalizadores a menudo disminuye radicalmente a medida que aumenta la temperatura, especialmente en el caso de polímeros que contienen cantidades significativas de comonomero (densidad más baja). Es decir, la capacidad de la mayoría de los catalizadores de polimerización de olefinas de incorporar α -olefinas superiores en un copolímero etileno/ α -olefina disminuye a medida que aumenta la temperatura de polimerización, debido al hecho de que la razón de reactividad, r_1 , es dependiente de la temperatura de polimerización.

Las razones de reactividad de los catalizadores se pueden obtener mediante métodos conocidos; por ejemplo, la técnica descrita en el artículo "Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization" ("Métodos lineales para determinar las razones de reactividad de monómeros en copolimerización"), M. Fineman y S. D. Ross, J. Polymer Science, 5, 259 (1950) o en "Copolymerization" ("Copolimerización"), F. R. Mayo and C. Walling, Chem. Rev., 46, 191 (1950). Un modelo de copolimerización ampliamente usado se basa en las ecuaciones siguientes:



donde M_i se refiere a una molécula de monómero que se designa arbitrariamente como "i" siendo $i=1, 2$; y M_2^* se refiere a una cadena de polímero en crecimiento a la que el monómero i es el que se ha unido más recientemente.

Los valores k_{ij} son las constantes de velocidad para las reacciones indicadas. Por ejemplo, en copolimerización de etileno/propileno, k_{11} representa la velocidad a la que una unidad de etileno se inserta en una cadena de polímero en crecimiento en la que la unidad de monómero insertada previamente también era etileno. Las razones de reactividad son como sigue: $r_1=k_{11}/k_{12}$ y $r_2=k_{22}/k_{21}$ donde k_{11} , k_{12} , k_{22} y k_{21} son las constantes de velocidad para la adición de etileno (1) o propileno (2) a un sitio de un catalizador, en el que el último monómero polimerizado es etileno (k_{1x}) o propileno (k_{2x}).

Se describen ciertas composiciones post-metaloceno catalizadoras basadas en complejos de metales de los grupos 3-6 o lantánidos, preferentemente complejos de metales del grupo 4 de ligandos puente aromáticos divalentes que contienen un grupo quelante base de Lewis para usarse en polimerización de olefinas en los documentos de las patentes de Estados Unidos USP 6.827.976 y US 2004/0010103. En general, estos complejos metálicos se usan adecuadamente en polimerizaciones en disolución a temperaturas elevadas. Sin embargo, su uso a temperaturas de reacción más altas en la producción de copolímeros de etileno y α -olefina da como resultado a menudo polímeros que tienen valores altos del cociente I_{10}/I_2 , debido, según se cree, a la incorporación de altos niveles de monómeros de cadena larga formados *in situ* en las condiciones de polimerización empleadas (formación de ramificaciones de cadena larga). En muchas aplicaciones, la presencia de tales ramificaciones de cadena larga puede dar productos poliméricos que tienen propiedades ventajosas, debido a que aumenta su capacidad de procesamiento y su resistencia en verde, manteniendo a la vez una distribución estrecha de pesos moleculares. Sin embargo, para otras ciertas aplicaciones, como películas, fibras y adhesivos, no resultan convenientes niveles altos de ramificación de cadena larga. En particular, se pueden correlacionar con el aumento de los valores de I_{10}/I_2 propiedades malas de resistencia al rasgado en películas, propiedades pobres de formación y estirado de fibras y una resistencia de pegado en caliente disminuida. De acuerdo con ello, sería conveniente proporcionar catalizadores post-metaloceno que tengan la capacidad de preparar interpolímeros de etileno y de una o más α -olefinas de 3 a 20 átomos de carbono con valores más bajos de I_{10}/I_2 , manteniendo a la vez buenas condiciones de funcionamiento a alta temperatura.

Además, la solubilidad de esta clase de complejos metálicos post-metalocénicos en disolventes hidrocarbonados alifáticos o cicloalifáticos es, con frecuencia, menor de lo conveniente. Desde un punto de vista industrial, la solubilidad del catalizador es muy importante, con el fin de maximizar la eficiencia del catalizador y disminuir los volúmenes de carga de catalizador. Cuanto más complejo metálico se pueda disolver en un volumen dado de disolvente, mayor es la reducción en los costes de almacenamiento y transporte. Además, el envenenamiento del catalizador debido a las cantidades naturales de impurezas en el disolvente, se hace más problemático de manera significativa cuando las concentraciones son limitadas. Una parte mayor del catalizador se sacrifica o se pierde debido al envenenamiento.

De acuerdo con ello, es muy conveniente la selección de composiciones catalizadoras capaces de formar copolímeros etileno/ α -olefina con eficiencias aumentadas a temperaturas elevadas de reacción y producción de polímeros de cociente I_{10}/I_2 bajo o disminuido. También es muy conveniente el uso de catalizadores con una solubilidad mayor en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos.

En el documento de la patente de Estados Unidos US 2005/0215737 A1, se describe un procedimiento de polimerización de olefinas en disolución en continuo, para preparar interpolímeros etileno-buteno y etileno-propileno, con altas conversiones de etileno.

Para la producción industrial de poliolefinas de alto peso molecular, especialmente en un proceso continuo en disolución, es especialmente conveniente llevar a cabo la reacción de polimerización en condiciones de temperatura de reactor relativamente alta, con una alta conversión de los monómeros de olefina a polímero en un reactor que tiene un alto contenido de sólidos, todo ello con una alta eficiencia del catalizador. Esta combinación de requisitos de proceso restringe fuertemente la elección del complejo metálico que se puede emplear de forma adecuada. Los complejos metálicos que son adecuados para su uso en condiciones menos exigentes pueden, de hecho, no ser aceptables para ser usados en condiciones comerciales de procesamiento. Son especialmente convenientes los complejos metálicos que son relativamente buenos incorporadores de comonómero en intervalos amplios de temperatura con capacidad limitada para incorporar comonómeros de cadena larga.

En el documento de la patente WO 99/45041 se describe otro procedimiento de polimerización de olefinas en continuo, en disolución, que usa complejos de hafnoceno puente con co-catalizadores aniónicos no coordinantes. Aunque los polímeros resultantes contenían cantidades significativas de comonómero, las eficiencias del catalizador fueron relativamente bajas y los pesos moleculares de polímero, incluso en ausencia de agente de transferencia de cadena, fueron más bajos de lo conveniente.

En el documento de la patente WO 03/102042 se describe un procedimiento de polimerización de olefinas en disolución, a altas temperaturas, que emplea complejos de metal de transición de indenoindolilo para preparar poliolefinas a temperaturas mayores de aproximadamente 130 °C. En un ejemplo, la copolimerización de etileno y 1-hexeno se llevó a cabo a 180 °C dando como resultado la formación de un polímero que tenía una pobre incorporación de monómero (densidad = 0,937 g/cm³) con eficiencias de catalizador relativamente bajas.

El documento de la patente de Estado Unidos US-A-2005/0164872 describe *inter alia* el uso de complejos metálicos del grupo 4 de un ligando bis(hidroxiarilariloxi) para catalizar la polimerización etileno/olefina para preparar polímeros con una alta incorporación de comonómero. Se listan numerosos ligandos pero ninguno tiene el impedimento estérico necesario para la presente invención (véase más adelante). En las realizaciones relevantes ejemplificadas de la polimerización etileno/olefina, los catalizadores son bis((2-oxoil-3-(3,5-dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-metil(fenil)-2-fenoxi)butano-1,4-diil (hafnio, titanio o zirconio) (IV) dibencilo y bis((2-oxoil-3-(naft-1-il)-5-metil(fenil)-2-fenoxi)butano-1,4-diil (hafnio, titanio o zirconio) (IV) dibencilo.

El documento de la patente WO-A-2006020624 describe entre otros procesos una polimerización etileno / olefina que emplea una composición catalizadora heterogénea soportada que comprende como sustrato un compuesto de óxido inorgánico sólido, en forma de partículas, de alta área superficial y modificado en la superficie; un complejo de metal del grupo 4 de un ligando bis(hidroxiaril-ariloxi) y un co-catalizador de activación. El metal del grupo 4 preferido y el único puesto como ejemplo es el hafnio y el único complejo puesto como ejemplo es bis((2-oxoil-3-(3,5-dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-metil(fenil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil hafnio, (IV) dimetilo. Todos los ejemplos de polimerizaciones son homopolimerizaciones de propileno realizadas con dicho complejo como ejemplo.

Hemos descubierto ahora que se pueden emplear ciertos complejos metálicos en un procedimiento de polimerización en disolución para preparar interpolímeros que contienen etileno, de peso molecular relativamente alto, que contienen cantidades relativamente grandes de comonómero de α -olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono incorporado en ellos el impedimento necesario para la presente invención (véase más adelante). En las realizaciones relevantes ejemplificadas de la polimerización etileno/olefina, los catalizadores son bis((2-oxoil-3-(3,5-dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-metil(fenil)-2-fenoxi)butano-1,4-diil (hafnio, titanio o zirconio) (IV) dibencilo y bis((2-oxoil-3-(naf-1-il)-5-metil(fenil)-2-fenoxi)butano-1,4-diil (hafnio, titanio o zirconio) (IV) dibencilo.

El documento de la patente WO-A-2006020624 describe entre otros procesos una polimerización etileno / olefina que emplea una composición catalizadora heterogénea que comprende como sustrato un compuesto de óxido inorgánico sólido, en forma de partículas, de alta área superficial y modificado en la superficie; un complejo de metal del grupo 4 de un ligando bis(hidroxiaril-ariloxi) y un co-catalizador de activación. El metal del grupo 4 preferido y el único puesto como ejemplo es el hafnio y el único complejo puesto como ejemplo es bis((2-oxoil-3-(3,5-dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-metil(fenil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil hafnio, (IV) dimetilo. Todos los ejemplos de polimerizaciones son homopolimerizaciones de propileno realizadas con dicho complejo como ejemplo.

Hemos descubierto ahora que se pueden emplear ciertos complejos metálicos en un procedimiento de polimerización en disolución para preparar interpolímeros que contienen etileno, de peso molecular relativamente alto, que contienen cantidades relativamente grandes de comonómero de α -olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono incorporado en ellos, manteniendo a la vez valores relativamente bajos de I_{10}/I_2 , indicadores de que se forman menos ramificaciones de cadena larga. Además, se ha encontrado que la solubilidad de tales complejos metálicos en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos (medida a 20 °C in metilciclohexano, hexano o hexanos mezclados) es excepcionalmente y no predictiblemente alta. De acuerdo con ello, se proporciona ahora un procedimiento para la preparación de tales productos poliméricos de olefinas, especialmente interpolímeros de polietileno con alto peso molecular, con valores disminuidos de I_{10}/I_2 y con eficiencia muy alta del catalizador.

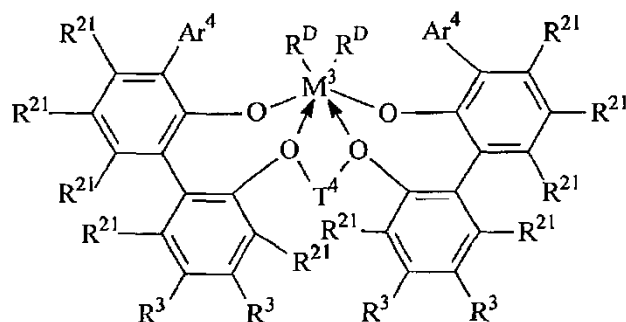
Compendio de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de polimerización en disolución altamente eficiente para preparar interpolímeros etileno/ α -olefina, especialmente copolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Los complejos metálicos usados se caracterizan por su alta productividad y eficiencia de polimerización debido a su solubilidad aumentada en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos. La invención proporciona también un procedimiento de polimerización en disolución, en continuo, a alta temperatura, mejorado, para preparar los interpolímeros de etileno precedentes con un intervalo conveniente de propiedades físicas, principalmente valores reducidos de I_{10}/I_2 .

De manera más específica, de acuerdo con la invención, es posible producir interpolímeros que tienen pesos moleculares relativamente altos (con, en correspondencia, bajos índices de fusión) y niveles altos de incorporación de comonómero (bajas densidades), que tienen valores relativamente bajos de I_{10}/I_2 . Los polímeros se pueden preparar en condiciones de alta temperatura y alta conversión con eficiencias de catalizador altas.

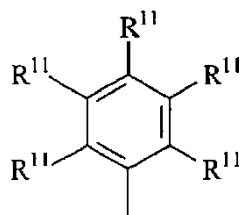
La presente invención es especialmente ventajosa para utilizar en condiciones de polimerización en disolución en continuo en las que se añade de manera continua una mezcla de reacción que comprende un complejo metálico, un co-catalizador activador, opcionalmente un agente de transferencia de cadena y al menos una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, a un reactor que funciona en condiciones de polimerización en disolución y en las que se elimina de dicha mezcla un producto polimérico, en forma continua o semi-continua. En una realización, la invención se usa para preparar copolímeros de etileno y de al menos una α -olefina de 3 a 8 átomos de carbono, preferentemente etileno y 1-buteno, etileno y 1-hexeno o etileno y 1-octeno, que tienen valores bajos de I_{10}/I_2 y ramificación de cadena larga reducida. Además, el procedimiento puede suponer el uso de composiciones catalizadoras que comprenden más de un complejo metálico o compuesto y/o múltiples reactores, opcionalmente en combinación con un agente lanzadera de cadena.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno y una o más α -olefinas o diolefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono en condiciones de polimerización en disolución, en continuo, para preparar un polímero de alto peso molecular, comprendiendo dicho procedimiento llevar a cabo la polimerización en presencia de una composición catalizadora que comprende un complejo de hafnio o de zirconio de un ariloxiéter polivalente, caracterizado porque dicho complejo corresponde a la fórmula:



donde M^3 es Hf o Zr;

Ar^4 , de manera independiente en cada una de sus apariciones, corresponde a la fórmula:



5 en la que cada grupo Ar^4 está sustituido con al menos un grupo estéricamente voluminoso,

en la que cada R^{11} , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un grupo hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta un máximo de 50 átomos sin contar los hidrógenos, o bien dos grupos R^{11} juntos son parte de un anillo unido al grupo arilo en dos posiciones, con la condición de que, en al menos una de sus apariciones, el grupo R^{11} o el derivado divalente de dos de tales grupos R^{11} sea un grupo estéricamente voluminoso y/o adolezca de coplanaridad con el grupo arilo al cual está unido;

T^4 , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un grupo alquileo, cicloalquileo o cicloalquilenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o bien es un grupo derivado de ellos sustituido de manera inerte;

15 R^{21} , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un hidrógeno, un halógeno, o un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta un máximo de 50 átomos sin contar los de hidrógeno;

20 R^3 , de manera independiente en cada una de sus apariciones es un hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta un máximo de 50 átomos sin contar los de hidrógeno, o bien dos grupos R^3 juntos en el mismo anillo arileno o un grupo R^3 y un grupo R^{21} juntos en el mismo o en diferentes anillos arileno forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o se unen a dos anillos arileno diferentes, con la condición de que al menos dos grupos R^3 situados sobre diferentes grupos arilenooxi sean grupos estéricamente voluminosos o bien al menos un grupo R^3 es un grupo alquilo lineal; y

25 R^D , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un halógeno, o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de como máximo 20 átomos de carbono sin contar los de hidrógeno o bien dos grupos R^D juntos constituyen un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno; y

Los polímeros tienen una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) menor o igual de 3,0, con contenidos de comonomero que dan densidades de polímero de 0,850 a 0,950 g/cm³ y el cociente I_{10}/I_2 es ≤ 10 (ASTM D-1238).

La invención es particularmente adecuada para la producción de resinas que se usan en la capa de aislamiento de cables e hilos eléctricos, en especial para aplicaciones de medio y alto voltaje, en películas, incluyendo películas multi-capas y de un único componente y en otros artículos extruidos y como componentes de adhesivos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra los valores de I_{10}/I_2 para copolímeros de etileno/octeno en función de la temperatura del reactor para varios complejos metálicos.

Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en esta memoria serán 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 a partir del contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son los habituales en la fecha de presentación de esta descripción. Para los fines de la práctica de patentes de Estados Unidos, los contenidos de cualquier patente, solicitud de patente, o publicación referenciada en la presente memoria se incorporan por la presente memoria como referencia en su totalidad (o su versión de EE.UU. equivalente se incorpora así por referencia) especialmente con respecto a la descripción de técnicas sintéticas, definiciones (hasta el punto no inconsistente con ninguna definición proporcionada en la presente memoria) y conocimiento general en la técnica.

El término "que comprende" y sus derivados no pretende excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en 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. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación de hechos posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. El término "o", a menos que se afirme lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente además de en cualquier combinación.

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 "amorfo" se refiere a un polímero que no presenta un punto de fusión cristalino determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) o una técnica equivalente.

El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen únicamente átomos de hidrógeno y de carbono, incluyendo especies ramificadas y no ramificadas, saturadas y no saturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, arilo y alquinilo. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilos. Los términos "hidrocarbilo que contiene heteroátomo" o "heterohidrocarbilo" se refiere 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 los grupos que contienen uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos pero no átomos de hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo así como los enlaces entre dos heteroátomos cualesquiera pueden ser un enlace covalente sencillo o múltiple o un enlace de coordinación u otro enlace dador. Por lo tanto, un grupo alquilo sustituido con un heterocicloalquil-, heterocicloalquil- sustituido con aril-, heteroaril-, heteroaril- sustituido con alquil-, alcoxi-, ariloxi-, dihidrocarbiliboril-, dihidrocarbiliofosfino-, dihidrocarbilibamino-, trihidrocarbilsilil- o hidrocarbilseleno- está dentro del alcance del término heteroalquilo. Entre los ejemplos de grupos heteroalquilo específicos se incluyen grupos cianometilo, benzoilmetilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.

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. Los ejemplos de anillo(s) aromático(s) incluyen 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 átomo de carbono, están reemplazados por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalógenos (p. ej., CF_3), hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que estén condensados con el (los) anillo(s) aromático(s), enlazados covalentemente o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo de enlace común puede ser también un carbonilo como en la benzofenona u oxígeno como en el difeniléter o nitrógeno como en la difenilamina.

El término "estéricamente voluminoso" se refiere a sustituyentes que ocupan un volumen significativo que no está en el plano del grupo arilo o del grupo arileno al cual están unidos (no coplanar). Los grupos que se consideran

estéricamente voluminosos para los objetivos de la presente invención se pueden identificar mediante cálculos teóricos, según técnicas conocidas. Se describe una técnica adecuada, conocida como análisis QSAR, en C. Hansch y A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology" ("Explorando las bases y las aplicaciones de QSAR en química y biología"), capítulo 3 (ACS Professional Reference Book, Washington, D.C. (1995)). De acuerdo con esta técnica, se pueden calcular ciertos parámetros estéricos, identificados como E_s , que es indicador del volumen o dimensiones estéricas del sustituyente en tres dimensiones, y B_1 , que es indicador del volumen o dimensiones estéricas del sustituyente en dos dimensiones. Para los objetivos de la presente invención, el indicador más significativo de eficiencia es el volumen tridimensional y, de acuerdo con ello, se emplean preferentemente los valores de E_s para indicar el volumen estérico. Los grupos ligando voluminosos estéricamente preferidos poseen valores de B_1 de 1,75 o mayores, preferentemente de 1,90 o mayores, siendo lo más preferible valores de 2,50 o mayores. Los grupos ligando voluminosos estéricamente altamente preferidos poseen valores de E_s de -1,70 o menos, preferentemente de -2,30 o menos, siendo lo más preferido valores de -2,50 o menos.

Las realizaciones de la invención proporcionan un nuevo procedimiento solución para fabricar polímeros de olefinas utilizando una composición catalizadora que comprende un complejo de metal de transición, a altas temperaturas y con alta eficiencia del catalizador, en el que los polímeros producidos son de densidad variable (debido a las cantidades variables de comonomero incorporado en el polímero) y tienen valores relativamente bajos del cociente I_{10}/I_2 . De especial interés es la capacidad para producir interpolímeros etileno/ α -olefina de alto peso molecular a temperaturas de reacción de 130 a 200 °C, en condiciones de alta conversión con eficiencias de catalizador muy altas. De manera conveniente, estos polímeros tienen distribuciones estrechas de pesos moleculares (M_w/M_n) iguales o menores a 3,0 preferentemente iguales o menores de 2,7 siendo lo más preferible iguales o menores de 2,4, contenidos de comonomero que dan densidades de polímero de 0,850 a 0,950 g/cm³, más preferentemente de 0,860 a 0,930 g/cm³ siendo lo más preferible de 0,865 a 0,920 g/cm³ y valores de $I_{10}/I_2 \leq 10$, más preferentemente valores de I_{10}/I_2 comprendidos entre 6,0 y 10,0. Tales polímeros se emplean adecuadamente cuando se desea mejorar el rendimiento en la extrusión, tal como en las calidades de polímero para moldeo y extrusión, especialmente para películas, fibras o aplicaciones para aislamiento de alambres y cables.

El término "polímero", tal como se usa en este documento, se refiere a un compuesto macromolecular preparado por medio de polimerización de uno o más monómeros. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término "interpolímero" se usa en este documento de manera equivalente al término copolímero, para hacer referencia a polímeros que incorporan en forma polimerizada al menos dos monómeros copolimerizables, o que incorporan ramificación de cadena larga como resultado de reacciones de terminación de cadena / formación de olefina *in situ*, y reincorporación de la olefina formada *in situ*. De acuerdo con ello, los copolímeros pueden resultar de la polimerización de un único monómero, en las condiciones correctas de operación. El monómero menos predominante del copolímero o interpolímero resultante se denomina generalmente con el término "comonomero". La longitud de cadena de las ramas de cadena larga, en referencia a lo anterior, es, consecuentemente, mayor que la longitud de carbonos que resulta de la polimerización de cualquier comonomero añadido de manera deliberada y, en particular, es mayor de 6 átomos de carbono. La presencia de ramificación de cadena larga se puede detectar por el aumento de la sensibilidad al cizallamiento del polímero, como se describe en el documento de la patente EP-A-608.369 y en otros lugares. Preferentemente, para su uso en esta invención, la ramificación de cadena larga es muy baja. Los polímeros preferidos según la invención poseen proporciones o cocientes de índices de fluidez (MIR por sus siglas en inglés), que son las relaciones de las viscosidades del polímero fundido bajo diferentes cargas, especialmente I_{21}/I_2 menores de 30 o valores de I_{10}/I_2 menores de 10. Además, el procedimiento y los polímeros resultantes del mismo se pueden caracterizar por una relación entre los índices de fluidez (MI, por sus siglas en inglés) que satisface la ecuación:

$$I_{10}/I_2 \leq 10,32(MI)^{-0,0814}$$

para valores de MI que varían de 0,01 to 50, preferentemente de 0,1 a 30, y, lo más preferible, de 0,3 a 10.

El procedimiento descrito en este documento se puede emplear para preparar interpolímeros de etileno y de una α -olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, en especial copolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, así como copolímeros de etileno propileno y un dieno no conjugado, por ejemplo interpolímeros de EPDM. Los interpolímeros preferidos son los copolímeros de etileno y 1-octeno que contienen de 2 a 20 por ciento en moles de comonomero de octeno y, preferentemente, de 3 a 12 por ciento en moles del mismo.

Generalmente, las condiciones de polimerización se refieren a la temperatura, presión, contenido de monómero (incluyendo concentración de monómero), concentración de catalizador, concentración de co-catalizador, conversión de monómero u otras condiciones que influyen en las propiedades del polímero resultante. Se pueden preparar polímeros de alto peso molecular funcionando en condiciones de polimerización del proceso como las descritas, polímeros que presentan una relativamente alta incorporación de comonomero con altas actividades de catalizador, un bajo uso de co-catalizador y valores altos de I_{10}/I_2 o MIR. En particular, son posibles actividades (basadas en el peso de polímero con respecto al peso de metal de transición) mayores de 0,5 g/ μ g, preferentemente mayores de 0,55 g/ μ g e incluso mayores de 0,6 g/ μ g. De forma conveniente, la solubilidad de los complejos metálicos es de al menos 5 por ciento en peso, y preferentemente al menos del 6 por ciento en peso, medida a 20 °C en hexano, metilciclohexano o mezclas de hexanos (la compañía ExxonMobil Chemicals Inc. vende dímeros de propileno hidrogenados con la denominación comercial Isopar E™).

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

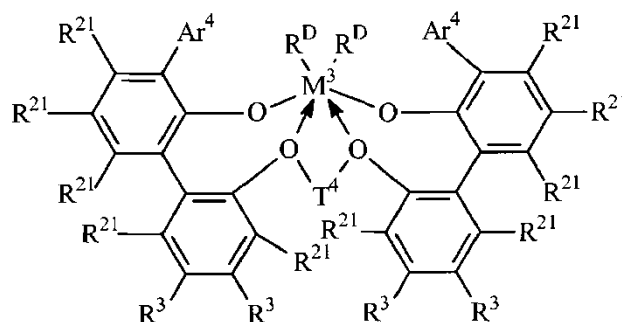
Una realización de esta invención implica un procedimiento que comprende poner en contacto etileno y una o más α -olefinas de 3 a 8 átomos de carbono y, de forma opcional, un dieno conjugado, en un procedimiento de polimerización en disolución en continuo. El procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso para emplearlo en condiciones de polimerización en las cuales se añade de manera continua o de forma intermitente una mezcla de reacción que comprende un complejo metálico, un co-catalizador, etileno y al menos un comonómero de α -olefina con 3 a 8 átomos de carbono y una diolefina opcional (o los componentes individuales de la misma) a un reactor que funciona en condiciones de polimerización en disolución, opcionalmente con la presencia adicional de un agente de transferencia de cadena y en el cual el producto polimerizado se elimina de dicho reactor de forma continua o semicontinua. Este procedimiento comprende, preferentemente, polimerizar etileno y una o más α -olefinas o diolefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono utilizando un complejo de zirconio y un co-catalizador de fórmula aproximada $[(C_{14-18}H_{27-35})_2CH_3N]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ y, de forma opcional, un alumoxano como producto limpiador de residuos o impurezas, en condiciones de polimerización en disolución en continuo, a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 190 °C, en condiciones de alta conversión de etileno (> 85 por ciento, preferentemente > 90 por ciento), lo que da como resultado un polímero con una densidad comprendida entre 0,850 y 0,950 g/cm³, preferentemente entre 0,860 y 0,930 g/cm³, y, lo más preferible, entre 0,865 y 0,920 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) de 0,01 a 50,0, preferentemente de 0,1 a 30,0, y, lo más preferible, de 0,3 a 10,0, una distribución estrecha de pesos moleculares ($M_w/M_n < 3,0$, preferentemente < 2,7, especialmente < 2,5) con una eficiencia del catalizador mayor de 0,5 g_{polímero}/μg_{metal} y con una concentración de agente de transferencia de cadena de 0,0 a 2,5 molar por ciento, preferentemente de 0,01 a 2,0 molar por ciento.

Cuando se utiliza un agente de transferencia de cadena, se emplea una cantidad suficiente, de forma que se produzca una disminución sustancial del peso molecular (> 10 por ciento) comparada con el caso de una polimerización de comparación sin usar el agente de transferencia de cadena. De manera muy conveniente, la cantidad de agente de transferencia de cadena empleada se ajusta para producir un polímero que tiene un valor de M_n de al menos 50.000. El agente de transferencia de cadena preferido es el hidrógeno.

De manera sorprendente, los complejos metálicos de la presente invención son capaces de producir polímeros de peso molecular extremadamente alto en diversas condiciones de polimerización manteniendo a la vez distribuciones estrechas de pesos moleculares (< 3,0) y con eficiencias de catalizador mayores de 0,5 g_{polímero}/μg_{metal}, lo cual permite el uso de un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular. Especialmente sorprendente es el hecho de que la densidad (contenido de comonómero) se ve relativamente no afectada por la temperatura de polimerización y que la ramificación de cadena larga se minimiza respecto de otros catalizadores del tipo presente que llevan diferentes sustituyentes. Esto permite la preparación eficiente de interpolímeros etileno / α -olefina, con niveles variables de comonómero junto con valores relativamente bajos de I_{10}/I_2 .

Complejos metálicos

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



donde M^3 es Hf o Zr, preferentemente Zr;

cada Ar^4 independientemente uno de otro, es como se define más adelante;

T^4 , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un grupo alquileo, cicloalquileo o cicloalqueniilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o bien es un grupo derivado de ellos sustituido de manera inerte;

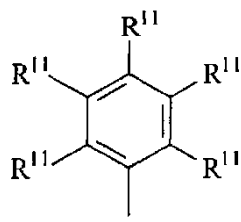
R^{21} , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un hidrógeno, un halógeno, o un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta un máximo de 50 átomos sin contar los de hidrógeno;

5 R^3 , de manera independiente en cada una de sus apariciones es un hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta un máximo de 50 átomos sin contar los de hidrógeno, o bien dos grupos R^3 juntos en el mismo anillo arileno o un grupo R^3 y un grupo R^{21} juntos en el mismo o en diferentes anillos arileno forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o se unen a dos anillos arileno diferentes, con la condición de que al menos dos grupos R^3 situados sobre diferentes grupos arilenooxi sean grupos estéricamente voluminosos o bien al menos un grupo R^3 es un grupo alquilo lineal; y

10 R^D , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un halógeno, o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de como máximo 20 átomos de carbono sin contar los de hidrógeno o bien dos grupos R^D juntos constituyen un grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno.

Los presentes inventores han descubierto que cada uno de los grupos Ar^4 debe ser sustituido con al menos un grupo estéricamente voluminoso y, preferentemente, con dos de tales grupos, con el fin de conseguir polímeros con el intervalo conveniente de valores de I_{10}/I_2 en las presentes condiciones de reacción. Además, al menos dos grupos R^3 en diferentes anillos arileno son también estéricamente voluminosos. Se puede ganar solubilidad equivalente del complejo metálico de manera sustancial a expensas de aumentar ligeramente los valores de I_{10}/I_2 si los grupos R^3 situados en el grupo arilenooxi son grupos alquilo lineales. De manera altamente preferida, los grupos sustituyentes R^3 localizados en ambas posiciones 4 de los grupos arileno en el complejo metálico son grupos estéricamente voluminosos.

Los grupos Ar^4 corresponden a la fórmula:

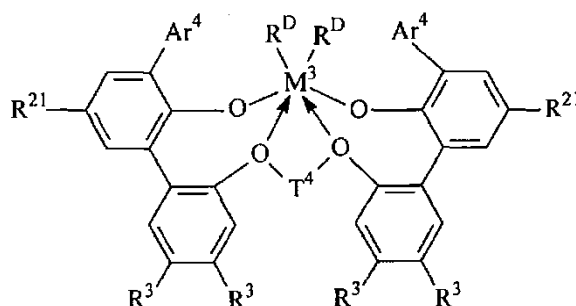


en la que cada grupo Ar^4 está sustituido con al menos un grupo estéricamente voluminoso,

25 en la que cada R^{11} , independientemente uno de otro, es un hidrógeno, un halógeno o un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino que tiene un máximo de 50 átomos sin contar los de hidrógeno, o bien dos grupos R^{11} juntos son parte de un anillo unido al grupo arilo en dos posiciones, con la condición de que en al menos uno de sus apariciones, R^{11} o el derivado divalente de dos de tales grupos R^{11} es estéricamente voluminoso.

30 De manera conveniente, los sustituyentes R^{11} y R^3 son grupos ligandos monovalentes estéricamente voluminosos que no son coplanares con el anillo fenileno al que están unidos, especialmente grupos alquilo terciarios, sec-alquilo, cicloalquilo, arilo, trihidrocarbilsililo, tri(hidrocarbilo)sililhidrocarbilo o (hidrocarbilo)arilo, que tienen de 3 a 20 átomos de sin contar los de hidrógeno. Los ejemplos incluyen: ter-butilo, sec-butilo, ter-octilo (2,4,4-trimetilpentan-2-ilo), 1-feniletilo, 2,3-dimetil-but-2-ilo, tritilo (trifenilmetilo), cumilo (2-fenilprop-2-ilo), ter-amilo (1,1-dimetilpropilo), fenilo, ciclohexilo, trimetilsililo, trimetilsililmetilo, isopropilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,5-di(isopropil)fenilo y 3,5-di(t-butil)fenilo.

Ejemplos preferidos de complejos metálicos adecuados corresponden a la fórmula:



donde M^3 es Zr;

Ar⁴ es 3,5-di(ter-butil)fenilo, 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, 3,5-di(ter-octil)fenilo, 3,5-di(2,4,6-trimetilfenil)fenilo, 3,5-di(2,6-dimetilfenil)fenilo, 3,5-di(2,4,6-tri-isopropilfenil)fenilo, 3,5-di(3,5-di-ter-butilfenil)fenilo o 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-ilo;

cada R²¹, de manera independiente, es un grupo metilo o ter-butilo;

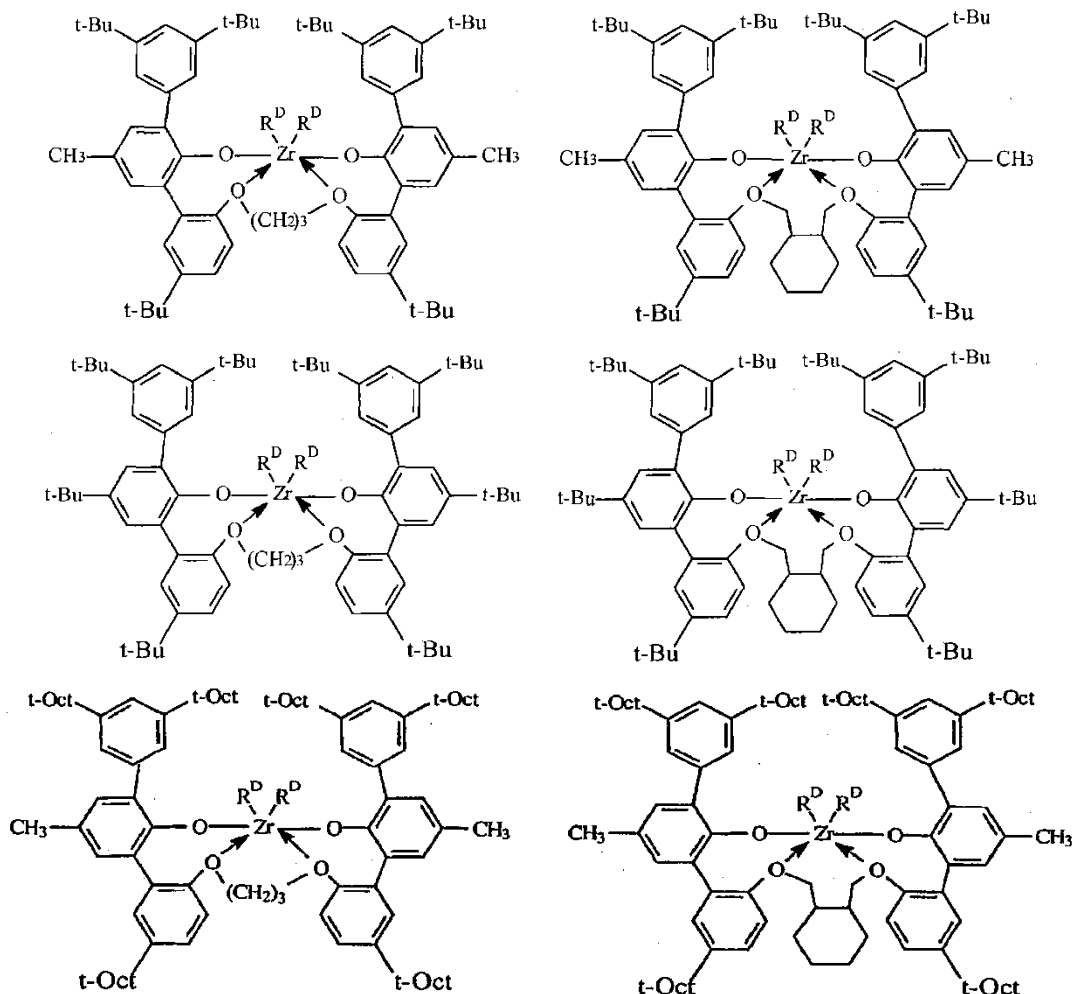
- 5 cada R³, de manera independiente, es un grupo alquilo ramificado, cicloalquilo, arilo sustituido u otro grupo estéricamente voluminoso;

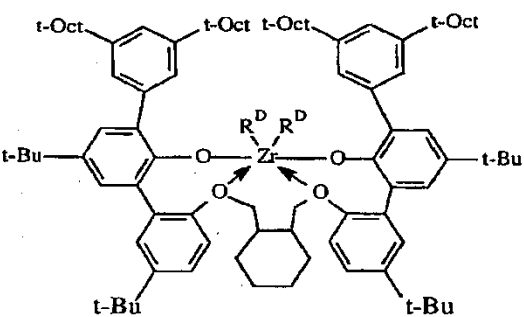
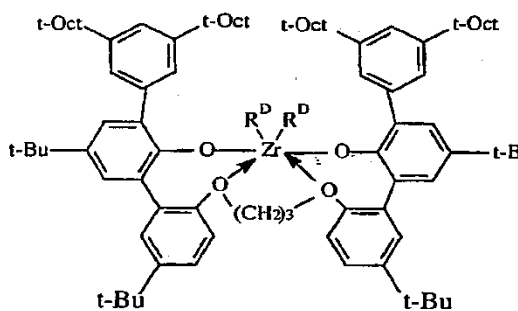
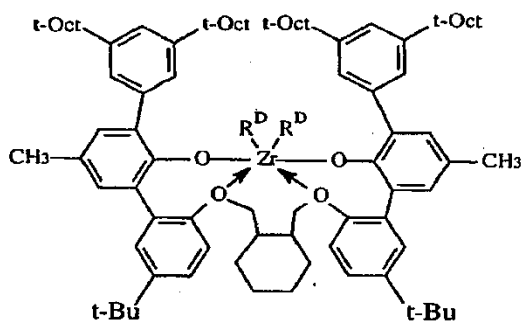
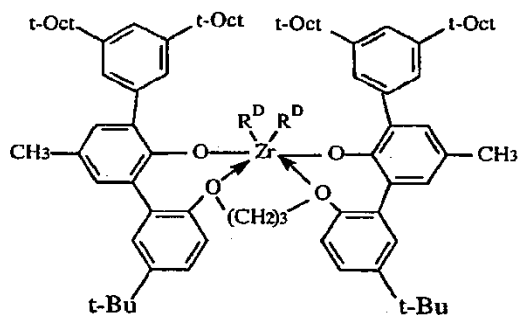
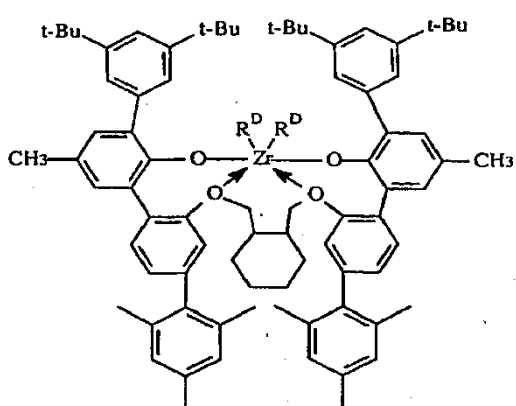
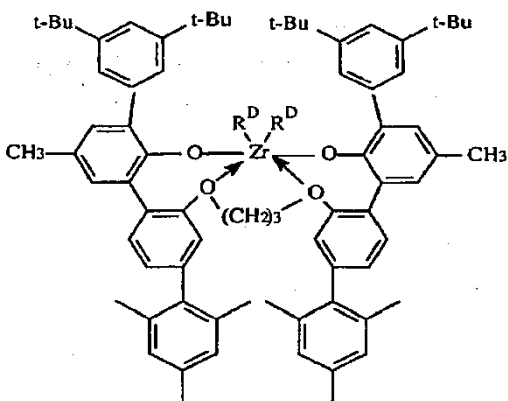
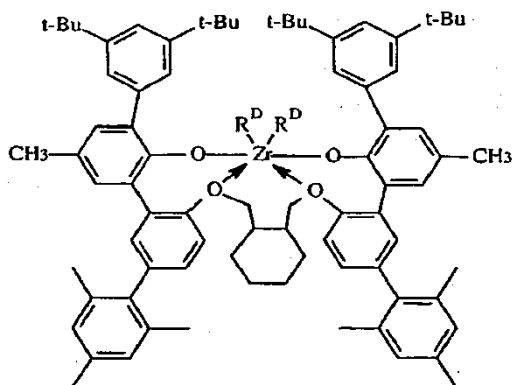
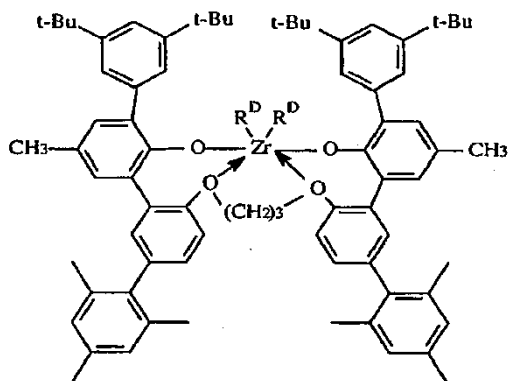
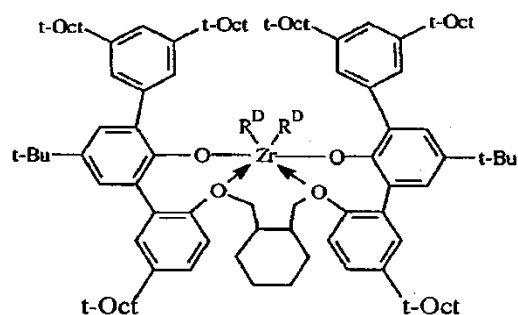
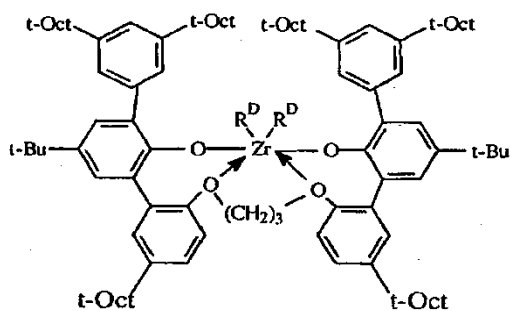
T⁴ es propan-1,3-diilo, butan-1,4-diilo, ciclohexano-1,2-diilo o ciclohexano-1,2-dimetileno; y

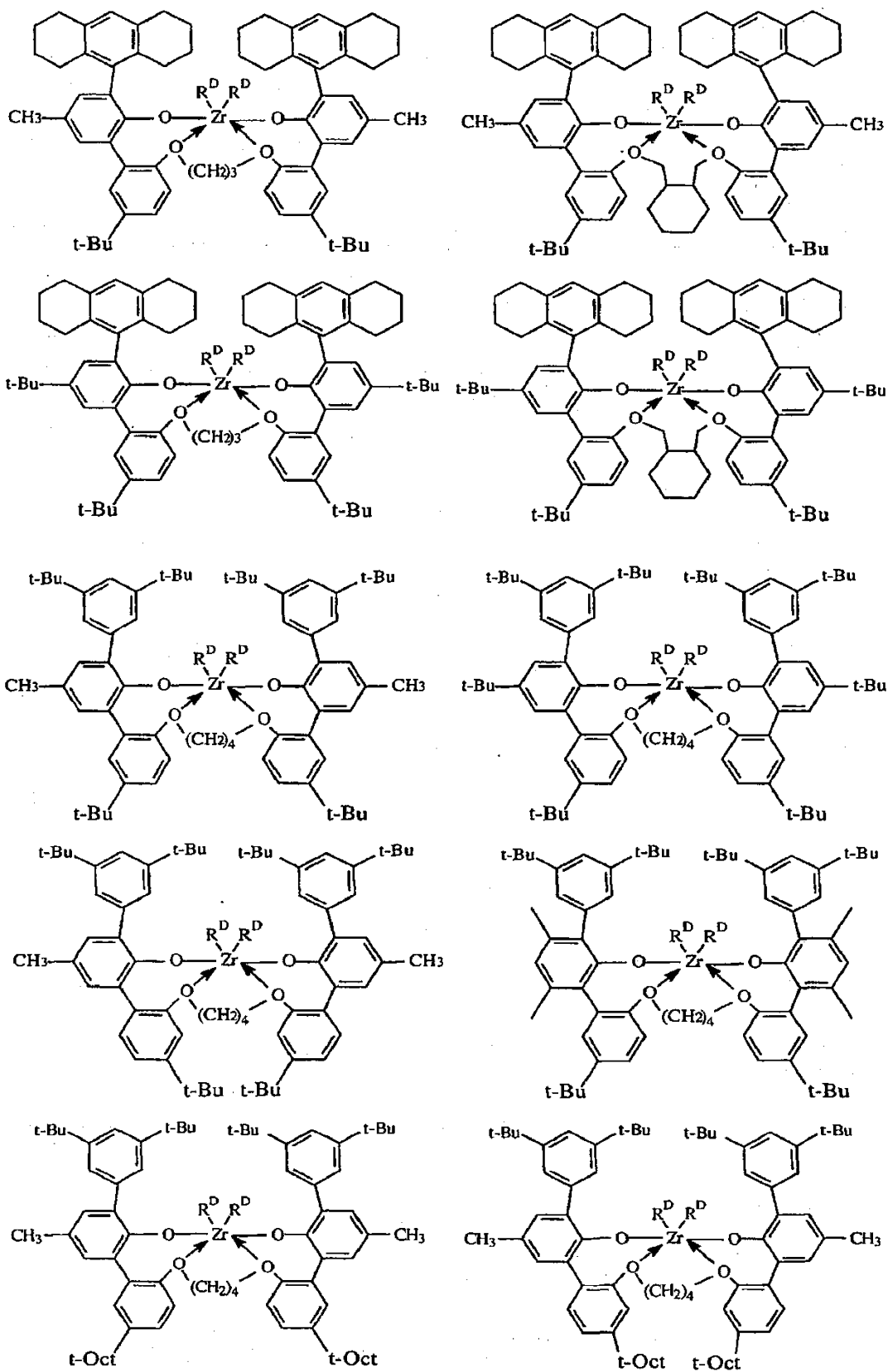
- 10 cada R^D, de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un halógeno, o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de como máximo 20 átomos de carbono sin contar los de hidrógeno o bien dos grupos R^D juntos constituyen un grupo hidrocarbilenlo, hidrocarbadiilo, un 1,3-butadieno sustituido con 1,4-dihidrocarbilo o un grupo poli(hidrocarbilo)silileno.

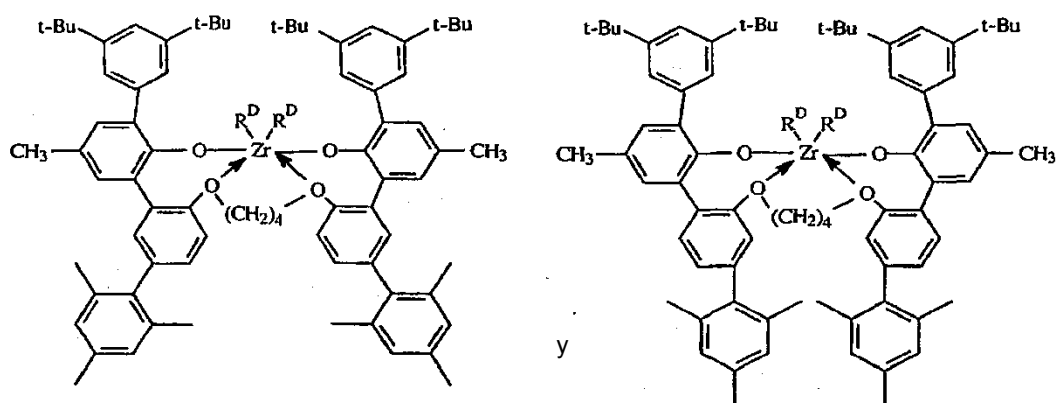
- 15 En una realización muy preferida, al menos un grupo R¹¹ en cada anillo Ar⁴, siendo lo más preferible dos de tales grupos R¹¹ en las posiciones 3 y 5 de un anillo fenilo Ar⁴, y al menos dos grupos R³ en diferentes anillos arileno, son grupos alquilo ramificado, cicloalquilo, arilos sustituido con hidrocarbilo- o grupos sililo sustituidos con poli(hidrocarbilo), que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los grupos estéricamente voluminosos R¹¹ y R³ preferidos con mucha diferencia sobre otros son los grupos butilo terciario y octilo terciario. Un complejo metálico muy preferido sobre los demás es un complejo de zirconio con la fórmula precedente en el que ambos grupos Ar⁴ son grupos 3,5-di-ter-butilfenilo o 3,5-di-ter-octilfenilo, un grupo R³ en la posición 4- o en la posición 5- de cada ligando fenilenoxi es un ter-butilo o un ter-octilo y cada grupo R²¹ es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de hasta 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo ter-butilo.

Los complejos metálicos especialmente preferidos para usar de acuerdo con la invención corresponden a las fórmulas:









donde R^D , de manera independiente cada vez que aparece, es cloro, metilo o bencilo.

Ejemplos específicos de complejos metálicos apropiados son los siguientes compuestos:

- 5 A) bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 25 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 35 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diilo zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diilo zirconio (IV) dicloruro,

- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoksi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- B) bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 25 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 35 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 40 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-metil-4,4-dimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-metil-4,4-dimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 45 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-metil-4,4-dimetilpentan-2-il)-2-fenoksi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,

- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 25 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 30 C) bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 35 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio(IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio(IV) dicloruro,
- 40 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio(IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 45 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,

- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 25 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 35 D) bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 40 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 45 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,

- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 25 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 35 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 40 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 45 E) bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,

- [illegible]

- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- F) bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 25 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-metil-4,4-dimetilpen-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-metil-4,4-dimetilpen-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-metil-4,4-dimetilpen-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 35 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 40 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 45 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,

- | | |
|----|---|
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo, |
| 5 | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo, |
| 10 | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo, |
| 15 | G) bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro, |
| 20 | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro, |
| 25 | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo, |
| 30 | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo, |
| 35 | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo, |
| 40 | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro, |
| | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo, |
| 45 | bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo, |

- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- H) bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 25 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 35 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 40 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-metil(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 45 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,

- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(1,1-dimetiletil)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propano-1,3-diil zirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo,
- 25 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dicloruro, y
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)(fenil)-5-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)metil)ciclohex-4-eno-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo.

De manera conveniente, los complejos metálicos anteriores se pueden preparar por medio de procedimientos normalizados de metalación e intercambio de ligando que implican una fuente de un metal de transición y una fuente de ligando polifuncional neutro. Las técnicas empleadas son las mismas que las descritas en los documentos de las patentes USP 6.827.976 y US 2004/0010103 y en otros lugares, o análogas a ellas.

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

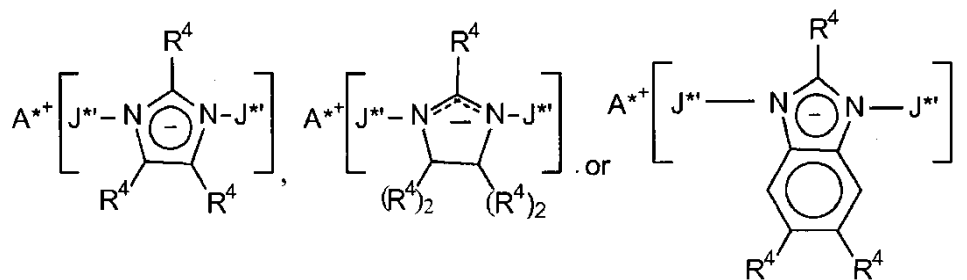
- 40 La activación puede tener lugar de diferentes formas para dar compuestos catalizadores que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará monómeros polimerizables por adición, especialmente olefinas. Para los fines de la presente memoria descriptiva de patente y de las reivindicaciones adjuntas, el término "activador" o "co-catalizador" significa cualquier compuesto o componente o método que puede activar el complejo metálico de la forma anterior. Ejemplos no limitantes de activadores apropiados incluyen ácidos de Lewis, activadores iónicos no coordinantes, activadores ionizantes, compuestos organometálicos y combinaciones de las
- 45 sustancias anteriores capaces de convertir el complejo metálico neutro en especies catalíticamente activas. Tal y como se usa en este documento, el término "no coordinante" se aplica a una sustancia (disolvente, anión, cocatalizador o resto de cocatalizador) que, o bien no se coordina al precursor del catalizador y a las especies catalizadoras activas derivadas del mismo, o bien se coordina solo débilmente a tales complejos o especies, permaneciendo de este modo suficientemente lábil como para ser desplazado por una base de Lewis neutra, como
- 50 una olefina.

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

Los co-catalizadores ionizantes pueden contener un protón activo, o algunos otros cationes asociados con un anión del compuesto ionizante, pero no coordinados o solo débilmente coordinados al mismo. Tales compuestos se describen en los documentos o publicaciones de las patentes europeas EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277 003 y EP-A-277004, y en los documentos de las patentes de Estados Unidos: 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124. Entre los activadores anteriores se prefieren sales que contienen un catión de amonio, especialmente las que contienen cationes de amonio con sustitución de trihidrocarbilo que contienen uno o dos grupos alquilo que tienen de 10 a 40 átomos de carbono, en especial cationes de metilbis(octadecil)-amonio y metilbis(tetradecil)-amonio y un anión no coordinante, especialmente un anión tetraquis(perfluoro)arilborato, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato. Se ha de entender también que el catión puede comprender una mezcla de grupos hidrocarbilo de diferentes longitudes. Por ejemplo, el catión de amonio protonado procedente de la amina de cadena larga disponible comercialmente que comprende una mezcla de dos grupos alquilo de 14, 16 o 18 átomos de carbono y un grupo metilo. Dichas aminas se encuentran disponibles en la empresa Chemtura Corp., con el nombre comercial de Kemamine™ T9701 y en la compañía Akzo-Nobel con el nombre comercial de Armeen™ M2HT. El activador de sal de amonio más preferido es tetraquis(pentafluorofenil)borato de metil di(alquil con 14 a 20 átomos de carbono)amonio.

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

De manera adecuada, se puede emplear para activar los complejos metálicos para su uso en la presente invención para polimerización de olefinas una clase de co-catalizadores que comprende aniones no coordinantes denominados de forma genérica aniones expandidos, descritos con más detalle en el documento de la patente de Estados Unidos 6.395.671. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida o bencimidazolida sustituida) pueden representarse como sigue:



en donde:

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,

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

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,

5 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,

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

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

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

10 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolidina,

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

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida,

15 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,

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

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

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

20 Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. También se consideran en la invención combinaciones de activadores; por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones; véanse por ejemplo el documento de la patente europea EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y los documentos de las patentes de Estados Unidos 5.153.157 y 5.453.410. El documento de la patente WO 98/09996 describe compuestos de
25 activación de catalizadores con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento de la patente WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento de la patente EP-A-781299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen por ejemplo en las patentes estadounidenses US 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, en el documento EP-A-615981 y en la publicación PCT WO
30 98/32775.

Otra clase apropiada de activadores organometálicos o cocatalizadores son los alumoxanos, también denominados alquilalumoxanos. Los alumoxanos son activadores muy conocidos para su uso con compuestos catalizadores de tipo metalocénico para preparar catalizadores de polimerización por adición. Existen diversos métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados; se describen ejemplos no restrictivos de los mismos en los documentos de
35 las patentes de Estados Unidos números 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656; las publicaciones europeas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218; y la publicación PCT WO 94/10180. Alumoxanos preferidos son alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente metilalumoxano
40 modificado con triálquil(grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono)aluminio, incluyendo metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio, disponible comercialmente como MMAO-3A o metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio, disponible comercialmente como MMAO-12, de Akzo Nobel, Inc.

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

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

Debido a la capacidad para ser activados a niveles relativamente bajos de co-catalizadores de alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis al tiempo que se mantiene una alta eficacia del catalizador, los presentes complejos de zirconio puede lograr niveles reducidos de subproductos de co-catalizador en el polímero resultante, junto con una formación de ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Tales polímeros son especialmente adecuados para su uso en aplicaciones de alta exigencia como las que requieren transparencia alta o constante dieléctrica baja.

Monómeros

Las mezclas de olefinas adecuadas para su uso en esta invención incluyen mezclas de etileno con uno o más comonómeros de α -olefinas de 3 a 8 átomos de carbono y, opcionalmente, con uno más dienos conjugados o no conjugados. Entre los comonómeros preferidos se incluyen, aunque las posibilidades no se restringen a ellos, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

Entre los dienos no conjugados o conjugados adecuados se incluyen dienos de hidrocarburos de cadena recta, de cadena ramificada o cíclicos que tienen de 4 a 15 átomos de carbono. Entre los ejemplos se incluyen, si bien las posibilidades no se limitan a ellos, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, dicitopentadieno, norbornadieno, etilidenonornorborneno y sus mezclas. El dieno más especialmente preferido es el 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

En general, la polimerización se puede llevar a cabo en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización de olefinas en disolución. Las temperaturas de polimerización preferidas dependen del contenido de comonómero del polímero resultante. Para polímeros cuya densidad varía de 0,855 a 0,885 g/cc, el intervalo de temperaturas preferidas varía de 120 a 250 °C, más preferentemente de 150 a 220 °C. Para polímeros cuya densidad varía de 0,885 a 0,955 g/cc, el intervalo de temperaturas preferidas varía de 150 a 250 °C, más preferentemente de 180 a 250 °C. Las presiones de polimerización preferidas van de la atmosférica a 3000 atmósferas (100 kPa a 300 MPa), más preferentemente de 1 MPa a 10 MPa. En la mayoría de las reacciones de polimerización la proporción molar catalizador : compuesto polimerizable empleada varía de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferentemente de 10^{-11} :1 a 10^{-5} :1. De forma muy conveniente, la reacción se lleva a cabo en condiciones de polimerización en disolución, en continuo, esto es, en condiciones en las que el monómero o los monómeros se añaden continuamente a un reactor que está funcionando en condiciones de polimerización en disolución y el producto polimerizado se retira continuamente o de manera semicontinua y se recupera y reenvía a un segundo reactor.

De forma conveniente, la mezcla de polimerización comprende un diluyente líquido alifático o alicíclico. Entre los ejemplos de tales diluyentes líquidos alifáticos o alicíclicos se incluyen hidrocarburos de cadena recta o de cadena ramificada, como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de ellos; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas; e hidrocarburos perfluorados tales como los alcanos de 4 a 10 átomos de carbono perfluorados y similares. También pueden incluirse pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos como tolueno, etilbenceno o xileno, pero no son preferidos. También son adecuadas las mezclas de los anteriores. Un diluyente líquido preferido es una mezcla de hidrocarburos alifáticos oligoméricos hidrogenados que tiene unos valores de intervalo de destilación, según ASTM D 86, de 118 °C para el punto de ebullición inicial (IBP, por sus siglas en inglés) y de 137 °C para la temperatura final o temperatura de "punto seco" y una gravedad específica a 15,6 °C, según el método ASTM D 1250 de 0,72 vendida comercialmente con el nombre registrado Isopar™ E y obtenible de la compañía ExxonMobil Corporation.

Es conveniente en el presente proceso el uso de agentes de control del peso molecular o agentes de transferencia de cadena. Entre los ejemplos de dichos agentes de control de peso molecular se incluyen compuestos de hidrógeno, trialquilaluminio u otros agentes de transferencia de cadena conocidos. El agente de control de peso molecular o agente de transferencia de cadena más preferido es el hidrógeno. Una ventaja particular del uso de la presente invención es la capacidad (dependiendo de las condiciones de reacción) de producir interpolímeros etileno / α -olefina que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares. Tales productos poliméricos con una

distribución de pesos moleculares estrecha son muy convenientes debido a que tienen propiedades mejoradas de resistencia a la tracción, así como niveles reducidos de valores de metal y extraíbles.

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

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

De manera apropiada, se emplean procesos de polimerización de reactor múltiple en la presente invención. Ejemplos que incluyen tales sistemas son los que se describen en el documento de la patente de Estados Unidos 3.914.342, entre otros. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo, empleándose al menos una composición de catalizador de acuerdo con la presente invención en al menos uno de los reactores. Uno o ambos reactores pueden contener también al menos dos catalizadores que tienen diferente capacidad de incorporación de comonómero y/o diferente capacidad de variación de peso molecular. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferentemente de 200.000 a 500.000) mientras que en el segundo reactor se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w de 2.000 a 300.000). Los productos de ambos reactores pueden tener densidades similares o diferentes. El producto final es una mezcla de los efluentes de los dos reactores que se combinan antes de la desvolatilización, para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. En otra realización, el peso molecular de los productos de ambos reactores es casi el mismo, pero las densidades varían en un grado tal que uno de los reactores produce un polímero con una densidad en el intervalo 0,865-0,895 g/cm³, mientras que el otro reactor produce polímero con una densidad diferente en el intervalo 0,885-0,950 g/cm³. Tal procedimiento de reactor dual/catalizador dual permite la preparación de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores están conectados en serie, es decir, el efluente del primer reactor se carga al segundo reactor y se añaden opcionalmente al segundo reactor monómero, disolvente e hidrógeno de nuevo aporte. Se ajustan las condiciones del reactor de manera que la proporción en peso del polímero producido en el primer reactor con respecto al producto en el segundo reactor esté idealmente dentro del intervalo de 20:80 a 80:20. La persona conocedora de la técnica se dará cuenta de que el anterior proceso de reactor dual es capaz de producir mezclas poliméricas dentro del reactor que tienen una distribución ensanchada de peso molecular o índice de polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés). Los polímeros preferidos preparados de la forma anterior tienen un PDI de 2,8 a 6,0, más preferentemente de 3,0 a 5,0. Además, en una realización conveniente, el componente de alto peso molecular contiene cantidades mayores de comonómero (densidad más baja) que el componente de bajo peso molecular.

En otra realización más, uno de los reactores del proceso de polimerización, incluyendo el primero o los dos reactores que operan en serie, contiene un catalizador heterogéneo Ziegler-Natta o un catalizador que contiene cromo, tal como uno de los numerosos catalizadores conocidos en la técnica. Entre los ejemplos de catalizadores Ziegler-Natta se incluyen, pero no se limitan a ellos, catalizadores basados en titanio soportados en MgCl₂, y comprenden adicionalmente compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace aluminio-alquilo. Entre los catalizadores adecuados de tipo Ziegler-Natta se incluyen los descritos en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.612.300, 4.330.646 y 5.869.575, si bien las posibilidades no se limitan a ellos; en dichos documentos se describe su preparación. Catalizadores basados en cromo apropiados se describen en los

documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.981.927, 4.835.219, 4.564.660, 4.173.548, 3.953.413 y en otros lugares.

Una técnica adecuada para las determinaciones de peso molecular es la cromatografía de permeación en gel realizada utilizando un instrumento para permeación en gel modelo PL-210 o modelo PL-220, disponible en el proveedor Polymer Laboratories, o mediante equipos equivalentes. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan 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 un orden de magnitud de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, RU). Los patrones de poliestireno se preparan con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones de distribución estrecha de pesos moleculares se pasan primero y en orden decreciente de peso molecular, desde la que lo tiene más alto, 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 el artículo de Williams and Ward, en J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

Se realizan cálculos de pesos moleculares equivalentes de polietileno utilizando el programa Viscotek TriSEC™, versión 3.0, disponible en la empresa Viscotek Corporation, Houston, Texas.

Preparación del complejo metálico

Para preparar los complejos metálicos de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos de comparación A a E se repitieron sustancialmente los procedimientos de síntesis del documento de la patente de Estados Unidos US-A-2004/0010103.

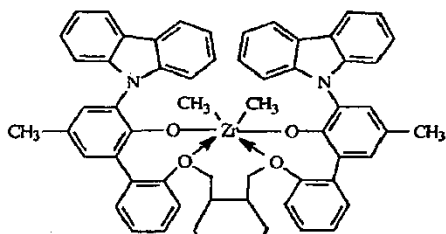
Los procesos de catalizador múltiple de reactor individual también son útiles en la presente invención. En una realización, se introducen en un único reactor dos o más catalizadores, en las condiciones de reacción que se describen en este documento, de modo que cada catalizador produce inherentemente diferentes copolímeros de poliolefina. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferentemente de 200.000 a 500.000) a partir de un catalizador, mientras que en el segundo reactor se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w de 2.000 a 300.000) a partir del otro catalizador. Ambas composiciones catalizadoras pueden tener una capacidad de incorporación del comonomero similar o diferente. El polímero resultante tendrá propiedades que dependen de la proporción de los dos catalizadores que se empleen en el reactor individual. Si se emplea un agente lanzadera, se pueden preparar en uno o más reactores copolímeros multi-bloque que comprenden segmentos de polímero de diferentes composición y propiedades físicas. Se describen combinaciones adecuadas de peso molecular del polímero, capacidad de incorporación de comonomero, procedimientos y proporciones de catalizadores para tales productos en los documentos de las patentes US-A-6,924,342, WO2005/090425, WO2005/090426 y WO2005/090427. Debido a la compatibilidad única de las presentes composiciones de catalizado con otros catalizadores de polimerización de olefinas, incluyendo los catalizadores de Ziegler/Natta, la segunda composición de catalizador puede comprender un complejo metálico, como se ha descrito anteriormente, un metaloceno u otro complejo metálico que contiene un grupo ligando con enlace- π (incluyendo complejos metálicos de geometría impedida) o un complejo metálico que contiene un grupo de ligando de heteroátomo polivalente, especialmente complejos basados en piridilamina o imidazolilamina y complejos metálicos del Grupo 4 basados en bifenilfenol ligado con oxígeno tetradentado distintos de los presentes complejos.

Se entiende que la presente invención es factible en ausencia de cualquier componente que no se ha descrito específicamente y que se puede combinar con cualquier otra reacción o procedimiento adecuados en un diseño de sistemas de polimerización multietapa.

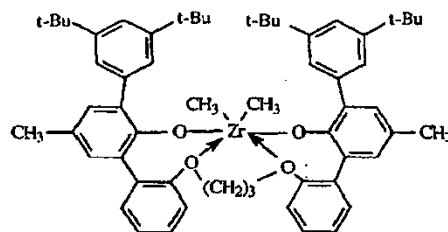
EJEMPLOS 1-3 y ejemplos de comparación A-E

Los siguientes ejemplos se dan como ilustración adicional de la invención y no se deben interpretar como restrictivos o limitadores de la misma. 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 que tienen de 6 a 9 átomos de carbono, 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, primará la representación estructural. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos

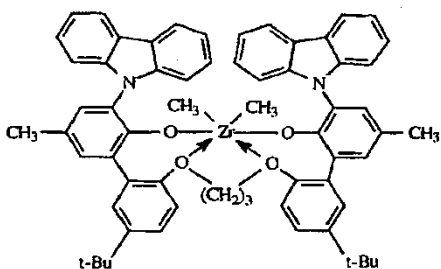
los experimentos de cribado se llevan a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados son de grado HPLC y se secan antes de usarlos.



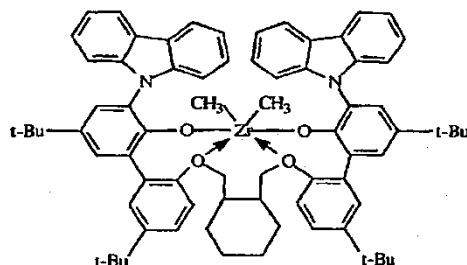
A: bis((2-oxolil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil zirconio (IV) dimetilo



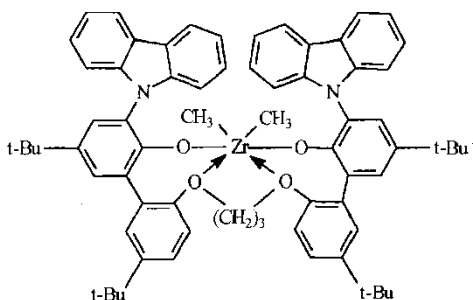
B: bis((2-oxolil-3-(3,5-bis(1,1-dimetil-etil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-propan-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo



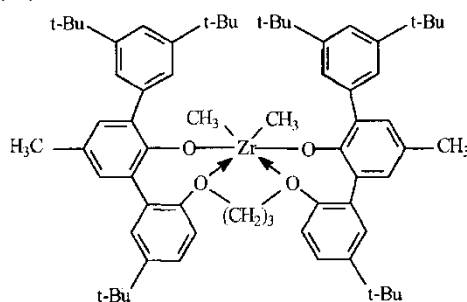
C: bis((2-oxolil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)-propan-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo



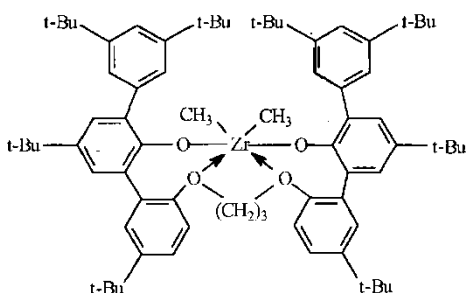
D: bis((2-oxolil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-((2-metil)propan-2-il)fenil)-(4-(1,1-dimetil)etil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil zirconio (IV) dimetilo



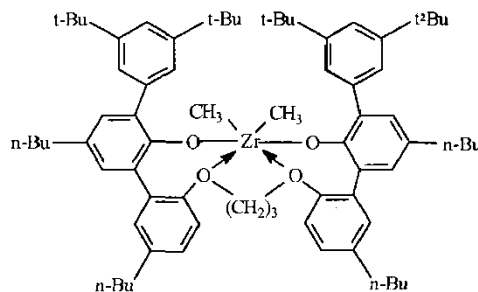
E: bis((2-oxolil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-((2-metil)propan-2-il)fenil)-(4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)-propan-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo



Ej. 1: bis((2-oxolil-3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)fenil)-(5-metil)fenil)-(4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propan-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo



Ej. 2: bis((2-oxolil-3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)fenil)-(5-(1,1-dimetiletil)fenil)-(4-(1,1-dimetiletil)-2-fenoxi)propan-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo



Ej. 3: bis((2-oxolil-3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(1-butil)fenil)-4-(1-butil)-2-fenoxi)propan-1,3-diil zirconio (IV) dimetilo

Se mide la solubilidad de los complejos metálicos precedentes en metilciclohexano a 20 °C. Se remueve, durante una hora, una cantidad en exceso de complejo metálico pulverizado en una cantidad conocida de disolvente. La disolución se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se pesa la cantidad de residuo recuperada para determinar la solubilidad en porcentaje. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Complejo	Solubilidad (porcentaje)
A*	1,6
B*	1,8
C*	0,85
D*	0,50
E*	<0,50
Ej. 1	7,5
Ej. 2	10,0
Ej. 3	5,2
* comparativo, no es un ejemplo de la invención.	

Los resultados de la tabla 1 apoyan la conclusión de que los complejos metálicos para usar según la presente invención que contienen grupos ligandos estéricamente voluminosos, situados apropiadamente tal y como se ha descrito antes en el texto, tienen una solubilidad mayor en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que los complejos metálicos que no tienen tales grupos ligandos o que no los tienen en tales posiciones.

Polimerizaciones en disolución en continuo

Las polimerizaciones en disolución en continuo se realizan en un reactor autoclave controlado por ordenador y equipado con un agitador interno. Se proporcionan a un reactor de 3,8 litros equipado con una camisa para el control de temperatura y con un termopar interno, disolvente de alcanos mezclados (Isopar™ E, que se puede obtener de ExxonMobil, Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno. el flujo de alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de caudal másico. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal y la presión del disolvente hacia el reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de lavado para las líneas de inyección del catalizador y del co-catalizador y para el agitador del reactor. Estos caudales se miden con medidores de caudal másico y se controlan mediante válvulas de control o mediante el ajuste manual de válvulas de aguja. El disolvente restante se combina con 1-octeno, etileno e hidrógeno y se alimenta al reactor. Se usa un controlador de caudal másico para suministrar hidrógeno al reactor a medida que sea necesario. La temperatura de la disolución del monómero y del disolvente se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de que entre en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. El complejo metálico y 1,2 equivalentes de co-catalizador (borato de sebo-alkil bishidrogenado)metilamonio tetrakis(penta-fluorofenilo) que tiene la fórmula aproximada $[(C_{14-18}H_{27-35})_2CH_3N]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, junto con 5 equivalentes de alumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO, disponible en el proveedor Akzo Chemicals, Inc.) forman la composición catalizadora. Se mide el caudal de las disoluciones del componente catalizador usando bombas y medidores de caudal másico y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen en el fondo del reactor. El reactor se pone en marcha lleno de líquido a 500 psig (3,45 MPa) con agitación fuerte. El producto se elimina a través de las tuberías de salida por la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor tienen trazadores de vapor y están aisladas. La polimerización se detiene por la adición de una pequeña cantidad de agua en la tubería de salida junto con cualquier estabilizador u otros aditivos y pasando la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta entonces pasándola a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El producto polimérico se recupera por extrusión usando una extrusora con desvolatilización y un granulador enfriado por agua. Los detalles y resultados del procedimiento se encuentran en la tabla 2. Las propiedades del polímero se proporcionan en la tabla 3.

Tabla 2

Experimento	Catalizador	T (°C)	Conversión ¹	Eficiencia del catalizador ²	Caudal de disolvente (kg/h)	Caudal de C ₂ H ₄ (kg/h)	Caudal de C ₈ H ₁₆ (kg/h)	Flujo de H ₂ (sccm) ³	Polímero producido (kg/h)
1*	A	190	92,2	4,6	13,0	1,68	0,59	47	1,8
2*	B	190	91,1	0,8	"	"	0,73	43	2,0
3	Ej. 1	190	91,7	1,4	"	"	0,77	52	1,9
4	Ej. 2	190	90,6	0,8	"	"	"	55	2,1
5*	D	190	91,8	3,0	12,8	"	"	54	1,9
6*	E	190	92,5	1,8	12,7	"	0,86	28	1,9
7	Ej. 2	160	91,6	2,7	13,0	"	0,73	77	2,0
8	"	150	89,2	3,2	13,2	1,27	2,27	20	1,9

* comparativo, no es un ejemplo de la invención.

¹. Porcentaje de conversión de etileno en el reactor ². Eficiencia en g PE/μg Zr ³. sccm = cm³ en condiciones estándar/min

Tabla 3

Experimento	MI	I ₁₀ /I ₂	Densidad (g/cc)	M _w	M _n	M _w /M _n
1*	1,00	12,8	0,910	74.880	33.760	2,22
2*	0,94	11,0	0,911	78.820	38.030	2,07
3	1,14	8,9	0,907	82.610	39.390	2,10
4	1,15	8,6	0,910	84.230	40.430	2,08
5*	0,80	12,5	0,910	80.340	34.520	2,33
6*	1,15	13,1	0,909	71.650	30.150	2,38
7	1,13	7,3	0,909	90.370	43.540	2,08
8	0,54	7,9	0,869	131.800	56.510	2,33
* comparativo, no es un ejemplo de la invención.						

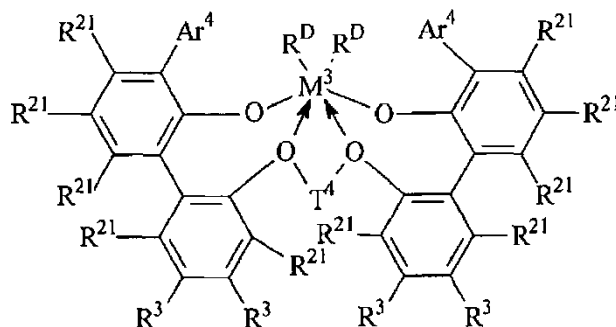
- 5 Los resultados de la tabla 3 indican que se pueden preparar polímeros que tienen buenas propiedades pero valores reducidos de la relación I₁₀/I₂ (lo cual indica disminución de la formación de ramificaciones de cadena larga) según la invención simplemente utilizando los complejos metálicos descritos en este documento.

Polimerizaciones a temperatura variable

Las condiciones de polimerización establecidas previamente se repiten de forma sustancial para producir varios polímeros en un intervalo de temperaturas de polimerización. Se miden los valores de I_{10}/I_2 para los polímeros y se representan en un gráfico. En la figura 1 se representan las líneas de ajuste de los puntos de los datos obtenidos. En dicha figura 1, PE es un copolímero etileno/octeno con ramificación de cadena larga aumentada preparado utilizando un complejo metálico (t-butilamido)dimetil (1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahidro-2-metil-s-indacen-1-il)silano titanio (II) 1,3-pentadieno (preparado según el documento de la patente de Estados Unidos US-A-5.965.756) y con co-catalizador trispentafluorofenilborano con eliminador de residuos MAO en una proporción molar Ti:B:Al de 1:3:1. El polímero para comparación AA (utilizando el complejo metálico de comparación A) y el polímero 1A (utilizando el complejo metálico del ejemplo 1) se preparan utilizando la combinación de co-catalizador y eliminador de residuos descrita previamente. En el intervalo de temperaturas probado, los polímeros preparados según la invención (1A) poseen valores de I_{10}/I_2 menores que los de los dos polímeros de comparación.

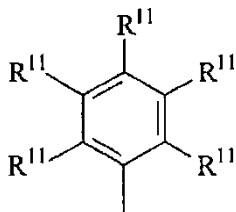
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la polimerización de etileno y de una o más α -olefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono o diolefinas, en condiciones de polimerización en disolución, en continuo, para preparar un polímero de alto peso molecular, comprendiendo dicho procedimiento llevar a cabo la polimerización en presencia de una composición catalizadora que comprende un complejo de zirconio o hafnio de un ariloxiéter polivalente caracterizado por que dicho complejo corresponde a la fórmula:



donde M^3 es Hf o Zr;

Ar^4 , de manera independiente en cada una de sus apariciones, corresponde a la fórmula:



donde cada grupo Ar^4 está sustituido con al menos un grupo estéricamente voluminoso,

en la que cada R^{11} , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un grupo hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta un máximo de 50 átomos sin contar los hidrógenos, o bien dos grupos R^{11} juntos son parte de un anillo unido al grupo arilo en dos posiciones, con la condición de que, en al menos una de sus apariciones, el grupo R^{11} o el derivado divalente de dos de tales grupos R^{11} sea un grupo estéricamente voluminoso y/o adolezca de coplanaridad con el grupo arilo al cual está unido;

T^4 , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un grupo alquileo, cicloalquileo o cicloalqueniilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o bien es un grupo derivado de ellos sustituido de manera inerte;

R^{21} , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un hidrógeno, un halógeno, o un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta un máximo de 50 átomos sin contar los de hidrógeno;

R^3 , de manera independiente en cada una de sus apariciones es un hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta un máximo de 50 átomos sin contar los de hidrógeno, o bien dos grupos R^3 juntos en el mismo anillo arileno o un grupo R^3 y un grupo R^{21} juntos en el mismo o en diferentes anillos arileno forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o se unen a dos anillos arileno diferentes, con la condición de que al menos dos grupos R^3 situados sobre diferentes grupos arileno sean grupos estéricamente voluminosos o bien al menos un grupo R^3 es un grupo alquilo lineal; y

R^D , de manera independiente en cada una de sus apariciones, es un halógeno, o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de como máximo 20 átomos de carbono sin contar los de hidrógeno o bien dos grupos R^D juntos constituyen un grupo hidrocarbilo, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno; y

los polímeros tienen una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) menor o igual de 3,0, con contenidos de comonomero que dan densidades de polímero de 0,850 a 0,950 g/cm³ y el valor del cociente I_{10}/I_2 es ≤ 10 (ASTM D-1238).

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que consiste esencialmente en etileno y 1-octeno copolimerizados.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 que funciona a un porcentaje de conversión de etileno de 85 o mayor.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que M^3 es Zr.
5. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que la solubilidad de los complejos metálicos en hexano, metilciclohexano o dímeros de propileno hidrogenados (Isopar E™) medida a 20 °C es al menos del 6 % en peso.
- 5 6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la temperatura de polimerización es de 130 a 250 °C.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que grupos estéricamente voluminosos tienen un valor de Es, determinado por análisis QSAR, de -2,30 o menos.
- 10 8. Un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que cada R^{11} , independientemente uno de otro, es un hidrógeno, un halógeno o un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino que tiene un máximo de 50 átomos sin contar los de hidrógeno, o bien dos grupos R^{11} juntos son parte de un anillo unido al grupo arilo en dos posiciones, con la condición de que en al menos una de sus apariciones, R^{11} o el derivado divalente de dos de tales grupos R^{11} sea estéricamente voluminoso.

15

FIG. 1

