

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 140**

51 Int. Cl.:

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007 E 07755917 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2021378**

54 Título: **Procedimiento de polimerización en disolución de polipropileno**

30 Prioridad:

17.05.2006 US 801182 P

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

20.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEVENS, JAMES C. y
VANDERLENDE, DANEIL D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 567 140 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización en disolución de polipropileno

Antecedentes de la invención

5 Se ha demostrado que las composiciones de catalizador basadas en complejos de metal que contienen ligando donador bien definido, referidos como complejos post-metaloceno proporcionan productos que tienen una estrecha distribución de pesos moleculares y altos pesos moleculares. Sin embargo, estos catalizadores con frecuencia presentan deficiente estabilidad a alta temperatura y experimentan deficientes eficacias catalíticas, especialmente a temperaturas de polimerización elevadas. Cuando se emplean para preparar polímeros que contienen propileno, especialmente polipropileno, copolímeros de propileno/etileno y polipropileno modificado de caucho de etileno/propileno (EP), la tacticidad, peso molecular y eficacia catalítica del polímero, resultantes, con frecuencia son deficientes.

10 Se describen ejemplos de los catalizadores post-metaloceno anteriores en la Patente de EE.UU. 6.827.976 y la Patente de EE.UU. 2004/0010103, donde los complejos de metales del Grupo 3-6 o de los Lantánidos, preferiblemente complejos de metal del Grupo 4, de ligandos aromáticos divalentes de puente que contienen un grupo quelante de base de Lewis, divalente, se describen para uso en polimerizaciones olefínicas.

15 Se desean en particular temperaturas de reacción en disolución superiores para polimerizaciones de propileno para reducir el consumo de energía y mejorar la eficacia de operación. Sin embargo, el uso de temperaturas de reacción mayores con frecuencia da como resultado deficientes conversiones, peso molecular polimérico inferior y tacticidad del polímero reducida. De acuerdo con esto, la selección de composiciones de catalizador capaces de formación de polipropileno isotáctico a eficacia aumentada a temperaturas de reacción elevadas es muy deseada.

20 La patente internacional WO 2006/020624 A1 se refiere a catalizadores de bis(hidroxarilariloxi) soportados para la fabricación de polímeros de alto peso molecular.

25 La patente de EE.UU. 2005/0164872 A1 se refiere a ligandos, complejos, composiciones y/o catalizadores que proporcionan capacidades de polimerización de olefinas mejoradas. Los catalizadores se basan en ligandos bi-aromáticos de puente y composiciones de precursores de metales y/o complejos de metal incluyendo dichos ligandos combinados con activadores (o co-catalizadores).

30 Ahora se ha descubierto que se pueden emplear ciertos complejos de metal en un procedimiento de polimerización en disolución altamente eficaz para preparar polímeros de propileno, incluyendo homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno con uno o más comonómeros. También se ha descubierto que se puede emplear un procedimiento continuo para preparar los polímeros de propileno anteriores con rendimiento y eficacia aumentados. En particular, los presentes autores han descubierto un procedimiento de polimerización en disolución continuo, mejorado, para preparar dichos polímeros que se caracteriza por alta eficacia de polimerización y productividad.

Resumen de la invención

El alcance de la invención se define por las reivindicaciones adjuntas.

35 Según la presente invención se proporciona ahora un procedimiento para homopolimerización de propileno y/o la copolimerización de propileno con etileno y, opcionalmente una o más α -olefinas C_{4-30} y/o uno o más dienos conjugados o no conjugados en condiciones de polimerización en disolución a alta temperatura, continua, para preparar un interpolímero de alto peso molecular usando una composición de catalizador que comprende un complejo de metal del Grupo 4 de un ariloxiéter polivalente.

40 La presente invención es particularmente ventajosa para uso en condiciones de polimerización en disolución continua en las que una mezcla de reacción que comprende un complejo de metal, un cocatalizador de activación o mezcla cocatalítica y opcionalmente un agente de transferencia de cadena, junto con propileno, opcionalmente etileno, y opcionalmente además una o más α -olefinas C_{4-30} y/o dienos conjugados o no conjugados se añaden de manera continua a un reactor que opera en condiciones de polimerización en disolución y se retira de ahí producto polimérico de manera continua o de manera semi-continua. Por el uso de temperaturas suficientemente altas para retener el polímero formado en disolución, en vez de en la forma de una suspensión de partículas sólidas, se realiza eficacia mejorada de operación. Además, por operación en una combinación de conversión de monómero de propileno alta y contenido en polímero (sólidos) disueltos en el reactor alto, se puede retener monómero de propileno residual en las corrientes de efluente y reciclado del reactor, evitándose el uso de técnicas y equipo de reciclado de monómeros separados. Por ejemplo, se elimina prácticamente el enfriamiento, condensación y reciclado de monómero de propileno mediante operación en las condiciones de alta temperatura presentes, según lo cual se consigue suficiente solubilidad del monómero en la mezcla de reacción.

55 El procedimiento según la invención es un procedimiento para polimerización en disolución continua de propileno, opcionalmente etileno y opcionalmente además una o más α -olefinas C_{4-30} y/o uno o más dienos conjugados o no conjugados en condiciones de polimerización en disolución, continua, para preparar un polímero o interpolímero con

un M_p en el intervalo de desde 200.000 a 500.000 g/mol, comprendiendo dicho procedimiento conducir la polimerización en presencia de una composición de catalizador que comprende un complejo de hafnio de un ariloxiéter polivalente y un cocatalizador y con una actividad del catalizador en el intervalo de mayor que 0,55 g/ μ g basado en peso de polímero a peso de metal de transición;

5 en el que el procedimiento de polimerización en disolución continuo opera a una temperatura en el intervalo de 140 a 200°C,

en el que el cocatalizador es un alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis usado sólo o en combinación con otros activadores, seleccionados de compuestos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)amonio, compuestos de trisperfluoroarilo, aniones de heteroborano polihalogenados de la fórmula $R_aZB_bH_cF_dX_e(OR^f)^{-1}$, en la que R se selecciona del grupo que consiste en: polímero, hidrógeno, haluro, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C-C₁₀, alqueno C₁-C₁₀, alquino C₁-C₁₀ y arilo C₄-C₂₀;

Z se selecciona del grupo que consiste en: C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb y Bi;

cada X es independientemente haluro;

15 R^f se selecciona del grupo que consiste en: polímero, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₁-C₁₀, alqueno C₁-C₁₀, alquino C₁-C₁₀ y arilo C₄-C₂₀;

a es 0 ó 1;

b es un número entero de 5 a 13;

c es un número entero de 0 a 12;

d es un número entero de 2 a 13;

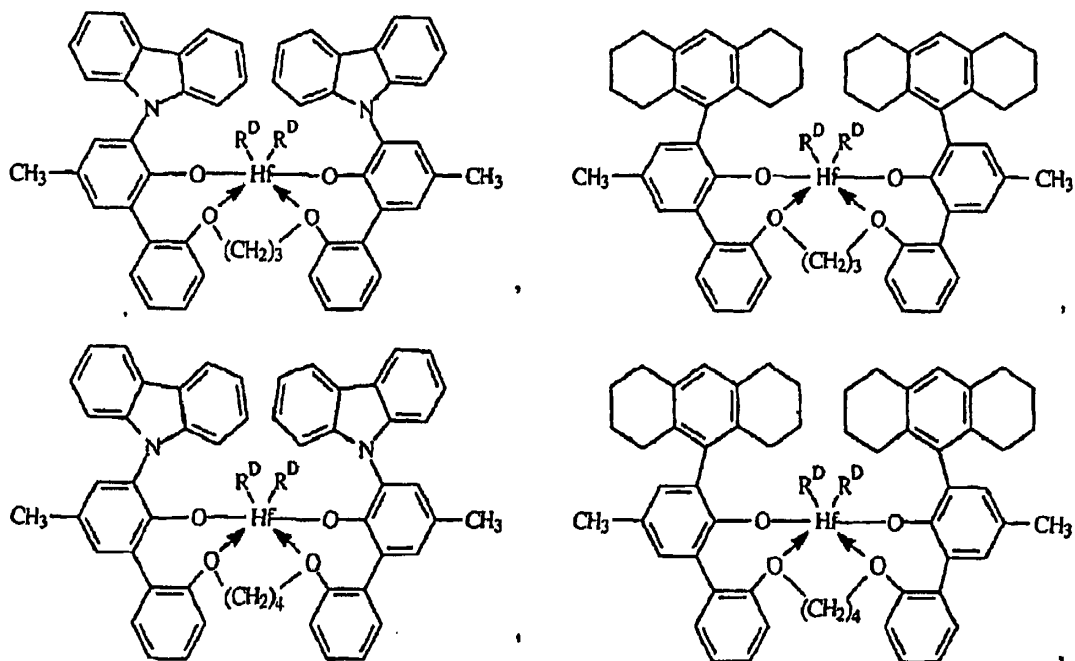
20 e es un número entero de 0 a 11 y

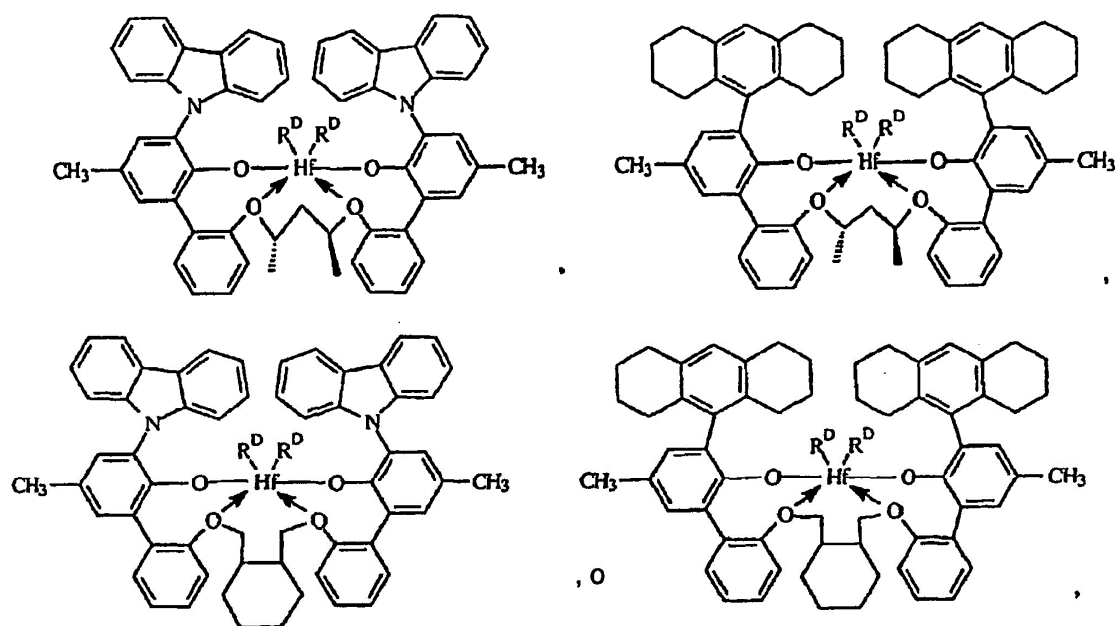
f es un número entero de 0 a 5,

siempre que b sea 9, R se selecciona del grupo que consiste en un polímero, haluro, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₁-C₁₀, alqueno C₁-C₁₀, alquino C₁-C₁₀ y arilo C₄-C₂₀ y

25 siempre que b sea 11 y R sea hidrógeno, d > 6 y combinaciones de los mismos y en el que dicho alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis está presente en una cantidad para proporcionar una relación molar basada en Hf de 20:1 a 150:1,

en el que el complejo de hafnio corresponde a una de las fórmulas:





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

5 En una realización, el presente procedimiento comprende polimerizar propileno, opcionalmente etileno y
 opcionalmente además una diolefina conjugada o no conjugada usando un complejo de hafnio en condiciones de
 polimerización en disolución, continua, a una temperatura de 140 a 200°C, en condiciones de conversión de
 propileno alta (>75 por ciento, preferiblemente >85 por ciento) para preparar un polímero que comprende, en forma
 10 polimerizada, de 70 a 100, preferiblemente 80 a 100, más preferiblemente 85 a 98 por ciento de propileno, 30 a 0,
 preferiblemente 20 a 0, más preferiblemente 15 a 2 por ciento de etileno y 0 a 10, preferiblemente 0 a 8, más
 preferiblemente 0 a 7,5 por ciento de α -olefina.

También se describe que los copolímeros de propileno/etileno que contienen de 85 a 98 por ciento en peso de
 propileno y que tienen Mp de 50.000 g/mol o mayor se preparan en un procedimiento de polimerización en
 disolución continua que opera a una temperatura de 120 a 250°C, preferiblemente de 130 a 250°C, con una
 15 concentración de propileno en el reactor de 8 por ciento o menos y un contenido en sólidos de la mezcla de reacción
 de 15 por ciento o mayor.

El presente procedimiento inventado es particularmente ventajoso para uso en condiciones de polimerización en las
 que una mezcla de reacción que comprende complejo de metal, cocatalizador de activación, propileno,
 opcionalmente etileno, y opcionalmente además un dieno conjugado o no conjugado se añade de manera continua a
 20 un reactor que opera en condiciones de polimerización en disolución, opcionalmente en la presencia adicional de un
 agente de transferencia de cadena y se retira producto polimerizado de manera continua o de manera semi-continua
 de ahí por desvolatilización de la mezcla de reacción, en la que una mayoría del propileno no reaccionado en la
 mezcla de reacción es retenido en los componentes líquidos después de desvolatilización y no se separa de ahí
 25 previamente al reciclado. En una realización preferida, sustancialmente todo del monómero de propileno no
 reaccionado de la mezcla de reacción es retenido en los componentes líquidos después de desvolatilización y no se
 separa de ahí previamente al reciclado.

La invención es adecuada en particular para la producción de resinas que se usan en la preparación de adhesivos,
 películas y artículos moldeados o extruídos para aplicaciones de embalaje, automovilísticas y de bienes de consumo
 duraderos. Los polímeros son preferiblemente elastómeros en los que las secuencias de propileno poseen una
 30 relativamente alta isotacticidad, haciendo los productos idealmente adecuados para aplicaciones a mayor
 temperatura, especialmente adhesivos para usos en los que se encuentran temperaturas de servicio mayores.

Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se referirán a la Tabla Periódica
 de los Elementos, publicada y registrada como propiedad literaria por CRC Press, Inc., 2.003. También, cualquier
 35 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, implícito a partir del
 contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo
 son corrientes en la fecha de presentación de esta descripción.

El término "que comprende" y sus derivados no está destinado a excluir la presencia de cualquier otro componente,
 etapa o procedimiento adicional, tanto si se ha descrito específicamente en la presente memoria como si no. Con el

fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria a través del uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, ya sea polimérico o de cualquier otro tipo, a menos que se afirme lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquéllos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se delimite o enumere específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

Según se usa en la presente memoria con respecto a un compuesto químico, a menos que se indique específicamente lo contrario, el singular incluye todas las formas isoméricas y vice versa (por ejemplo, "hexano" incluye todos los isómeros de hexano de forma individual o colectiva). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan de manera intercambiable en la presente memoria para referirse a compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El término, "átomo" se refiere al constituyente más pequeño de un elemento sin tener en cuenta el estado iónico, es decir, si el mismo soporta o no una carga o carga parcial o está unido 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 de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) o una técnica equivalente.

El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen únicamente átomos de hidrógeno y de carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o no saturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, arilo y alquínilo. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilo. Los términos "hidrocarbilo que contiene heteroátomo" o "heterohidrocarbilo" se refieren a grupos univalentes en los cuales al menos un átomo diferente de hidrógeno o carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno. El término "heterocarbilo" se refiere a grupos que contienen uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos, pero no átomos de hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo así como los enlaces entre dos heteroátomos cualesquiera, puede ser un enlace covalente sencillo o múltiple o un enlace de coordinación u otro enlace donador. Así, un grupo alquilo sustituido con un grupo heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido con arilo, heteroarilo, heteroarilo sustituido con alquilo, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbaborilo, dihidrocarbifosfino, dihidrocarbamilino, trihidrocarbilsililo, hidrocarbilitio o hidrocarbilselenio se encuentra dentro del alcance del término heteroalquilo. Ejemplos de grupos heteroalquilo específicos incluyen grupos cianometilo, benzoilmetilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.

Como se usa en la presente memoria el término "aromático" se refiere a un sistema de anillos poliatómico, cíclico, conjugado que contiene $(4\delta+2)$ electrones π , en los que δ es un número entero mayor que o igual que 1. El término "condensado", según se usa en la presente memoria con respecto a un sistema de anillos que contiene dos o más anillos cíclicos, poliatómicos, significa que, con respecto a al menos dos de sus anillos, se incluye al menos un par de átomos adyacentes en ambos anillos. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático monovalente que puede ser un anillo aromático individual o anillos aromáticos múltiples que se condensan juntos, unidos covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los ejemplos de anillo(s) aromático(s) incluyen fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.

"Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono están sustituidos por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalos (por ejemplo, CF_3), hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que se condensan a anillo(s) aromático(s), unidos 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 benzofenona, u oxígeno como en difenil éter o nitrógeno como en difenilamina.

El término "polímero" como se usa en la presente memoria 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, etc. El término "interpolímero" se usa en la presente memoria indistintamente con el término copolímero para referirse 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 esto, los copolímeros pueden resultar de la polimerización de un único monómero, en las condiciones de operación correctas. El monómero o los monómeros menos prevalentes en el interpolímero resultante se refieren en general por el término "comonómero". La longitud de la cadena de las ramificaciones de cadena larga resultantes referidas anteriormente, es por consiguiente más larga que la longitud carbonada resultante de la polimerización de cualquier comonómero añadido deliberadamente y en particular es más larga que 1 carbono para copolímeros de propileno/etileno. La presencia de ramificación de cadena larga también se puede detectar por la sensibilidad al cizallamiento aumentada del polímero, como se describe en la patente europea EP-A-608.369 y dondequiera o se determina por la Relación del Índice de Fusión (RIF), una relación de viscosidades de la masa fundida del polímero medidas bajo diferentes cargas, especialmente I_{21}/I_2 .

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica común que se puede usar para examinar la fusión y cristalización de polímeros semicristalinos. Los principios generales de las mediciones DSC y las aplicaciones de DSC para estudiar polímeros semi-cristalinos se describen en textos clásicos (por ejemplo, E. A. Turi, ed., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press. 1.981).

- 5 El término "cristalinidad" como se usa en la presente memoria se refiere a medias de la regularidad de la disposición de los átomos o moléculas que forman una estructura cristalina. Se puede examinar la cristalinidad del polímero usando DSC. T_{me} significa la temperatura a la cual finaliza la fusión y $T_{máx}$ significa la temperatura de fusión pico, ambas determinadas por el especialista en la técnica de análisis con DSC usando los datos de la etapa de calentamiento final. Un método apropiado para el análisis de DSC usa un DSC modelo Q1000™ de TA Instruments, Inc. La calibración del DSC se lleva a cabo de la siguiente manera. En primer lugar, se obtiene una línea base por medio de calentamiento de la célula desde -90 °C hasta 290 °C sin ninguna muestra en la cazoleta de DSC de aluminio. Después, se analizan 7 miligramos de muestra de indio fresca por medio de calentamiento de la muestra hasta 180 °C, enfriamiento de la muestra hasta 140°C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min seguido del mantenimiento de la muestra isotérmicamente a 140 °C durante 1 minuto, seguido de calentamiento de la muestra desde 140 °C hasta 180 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se determinan el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio, y se comprueba que están dentro de 0,5 °C desde 156,6 °C para el comienzo de la fusión y dentro de 0,5 J/g desde 28,71 J/g para el calor de fusión. Después, se analiza agua desionizada por medio de enfriamiento de un gota pequeña de muestra fresca en la cazoleta de DSC desde 25 °C hasta -30 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. Se mantiene la muestra isotérmicamente a -30 °C durante 2 minutos y se calienta hasta 30 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se determina y comprueba el comienzo de la fusión para que esté dentro de 0,5 °C a partir de 0 °C.

- Se someten a presión las muestras de polímero para dar lugar a una película fina a una temperatura de 190 °C. Se pesan aproximadamente de 5 a 8 gramos de muestra y se colocan en una cazoleta de DSC. Se dobla hacia adentro un borde de la cazoleta para garantizar una atmósfera cerrada. Se coloca la cazoleta de muestra en la célula DSC y posteriormente se calienta a una velocidad elevada de aproximadamente 100°C/min hasta una temperatura de aproximadamente 30°C por encima de la temperatura de fusión del polímero. Se mantiene la muestra a esta temperatura durante aproximadamente 3 minutos. Posteriormente, se enfría la muestra a una velocidad de 10 °C/min hasta -40 °C y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante 3 minutos. Por consiguiente, se calienta la muestra a una velocidad de 10 °C/min hasta que se completa la fusión. Se analizan las curvas de entalpía resultantes en cuanto a la temperatura de fusión máxima, temperaturas de comienzo y temperatura de cristalización máxima, calor de fusión y calor de cristalización, T_{me} , $T_{máx}$, y cualquier otra cantidad de interés descrita a partir de los correspondientes termogramas en la patente de EE.UU. 6.960.635. El factor que se usa para convertir calor de fusión en cristalinidad en porcentaje en peso nominal es de 165 J/g = 100 por cien en peso de cristalinidad. Con este factor de conversión, la cristalinidad total de un copolímero basado en propileno (unidades: cristalinidad en porcentaje en peso) se calcula como calor de fusión dividido entre 165 J/g y multiplicado por 100 por cien.

"Unidad mer" significa esa parte de un polímero procedente de una molécula de agente reaccionante individual; por ejemplo, una unidad mer de etileno tiene la fórmula general $--CH_2CH_2--$.

- "Polipropileno" o "polímero de propileno" significa un polímero que tiene al menos la mitad de sus unidades mer procedentes de propileno. Estos incluyen homopolímeros de propileno así como copolímeros de propileno con uno o más monómeros con los cuales es copolimerizable tal como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, uno o más dienos conjugados o no conjugados, y combinaciones de los mismos.

- "Polímero isotáctico" se refiere a polímeros de α -olefinas C_3 o superiores que tienen un patrón regular en la disposición estereoquímica de los grupos laterales, en los que todas las cadenas laterales están en el mismo lado de la cadena principal polimérica. La estructura se puede describir basándose en análisis RMN de ^{13}C usando nomenclatura de RMN de Bovey para una pentada isotáctica, mediante mmmm, representando cada "m" una diada "meso" o grupos alquilo sucesivos en el mismo lado del plano del polímero. Las inversiones debido a inserción de monómeros de manera no isotáctica así como otros defectos en la estructura de la cadena disminuyen el grado de isotacticidad así como la cristalinidad del polímero. Los polímeros isotácticos preferidos tienen un índice de pentada de isotacticidad de cadena de al menos aproximadamente 80 por ciento en moles, preferiblemente mayor que 95 por ciento en moles. El polipropileno isotáctico se caracteriza deseablemente adicionalmente por un contenido soluble de n-heptano menor que 15 por ciento en peso y una densidad de aproximadamente 0,902 gramos/cm³ medido según ASTM D1505-96 ("Density of Plastics by the Density-Gradient Technique").

El término "cristalino" se usa en la presente memoria para querer decir un polímero que tiene un punto de fusión cristalino cuando se determina por análisis DSC.

- 55 Las condiciones de polimerización se refieren en general a temperatura, presión, contenido de monómero (incluyendo concentración de comonómero), concentración de catalizador, concentración de cocatalizador, conversión de monómero, contenido de polímero (o sólidos) de la mezcla de reacción u otras condiciones que tengan influencia en las propiedades del polímero resultante. Por medio de operación de acuerdo con las condiciones de polimerización prescritas de la invención, se pueden preparar polímeros de alto peso molecular con elevadas actividades de catalizador, bajo uso de cocatalizador, elevada conversión de monómero, y elevado

contenido de sólidos en el reactor. En particular, son posibles actividades (basadas en el peso de polímero con respecto al peso de metal de transición) mayores que 0,5 g/μg, preferiblemente mayores que 0,55 g/μg e incluso mayores que 0,6 g/μg.

5 Las realizaciones de la invención proporcionan un procedimiento en disolución nuevo para preparar homopolímeros de propileno e interpolímeros de propileno modificado con caucho de etileno/propileno usando una composición de catalizador que comprende un complejo de metal de transición como se describió previamente a alta temperatura, alta eficacia de catalizador y alta conversión de monómero de propileno. De manera altamente deseable, los polímeros producidos son de alto peso molecular (MI < 10,0, preferiblemente <5,0). Dichos polímeros se emplean de manera adecuada en el caso de que se desee realización a alta temperatura mejorada, tal como en grados de moldeo y extrusión de polipropileno especialmente para uso como películas y perfiles extruidos o para la fabricación de partes moldeadas.

10 El peso molecular medio ponderal del polímero (Mp) se mide por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, una técnica que se describe en la patente de EE.UU. 5.272.236. Alternativamente, el índice de fusión, I_2 , I_{10} o I_{21} , medido, por ejemplo, según ASTM D-1238 se puede emplear como una indicación de peso molecular. Generalmente, el índice de fusión está relacionado inversamente con el peso molecular del polímero. Cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice de fusión, aunque la relación no sea necesariamente lineal. Finalmente, se puede usar la viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100°C.) como una medida de peso molecular. Los polímeros preferidos son aquéllos que tienen una viscosidad Mooney en el intervalo de 10 a 135, más preferiblemente de 25 a 100 y lo más preferiblemente de 30 a 80. La conversión de monómero se mide típicamente por análisis espectroscópico GC o IR de la mezcla de reacción que sale del reactor usando una sonda insertada en el reactor o en una corriente de efluente del reactor.

25 Sorprendentemente, los complejos de metal presentes son capaces de producir polímeros a partir de propileno o mezclas de monómeros que contienen propileno que tienen peso molecular e isotacticidad extremadamente altos, a eficacias del catalizador mayores que 0,5 g de polímero/μg de metal, permitiendo de ese modo el uso de un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular sin sacrificar la distribución de peso molecular. Preferiblemente, se usa una cantidad suficiente de agente de transferencia de cadena de forma que tenga lugar una disminución sustancial de peso molecular (> 30 por ciento), en comparación con una polimerización comparativa sin el uso de agente de transferencia de cadena. Cuando el agente de transferencia de cadena es hidrógeno, se usa al menos 0,01 por ciento en moles (basado en propileno), y se usa un máximo de aproximadamente 2 por ciento en moles. Es especialmente sorprendente el hecho de que se puedan preparar polímeros altamente isotácticos, con niveles elevados de agentes de transferencia de cadena, permitiendo al mismo tiempo polímeros de distribución estrecha de peso molecular y usando niveles bajos de activadores de alumoxano. Generalmente, el uso de niveles elevados de agente de transferencia de cadena con catalizadores convencionales tiene como resultado la producción de polímeros que tienen distribuciones ampliadas de peso molecular.

35 Los complejos metálicos se activan de varias formas para dar lugar a compuestos de catalizador que tienen un sitio de coordinación vacante que dará lugar a la coordinación, inserción y polimerización de monómeros polimerizables por adición, especialmente olefina(s).

40 Se cree, si desear estar ligado a dicha creencia, que en una realización de la invención, la activación catalítica puede implicar la formación de una especie catiónica, parcialmente catiónica o switteriónica por medio de transferencia de protones, oxidación u otro procedimiento de activación adecuado. Se tiene que entender que la presente invención se puede llevar a cabo y se permite completamente, independientemente de si dichas especies catiónicas, parcialmente catiónicas o switteriónicas, identificables, resultan o no del procedimiento de activación, denominándose también de manera indistinta en la presente memoria como un procedimiento de "ionización" o "procedimiento de activación iónica".

45 Una clase apropiada de activadores organometálicos o cocatalizadores son los alumoxanos, también referidos como alquilaluminoxanos. Los alumoxanos son activadores muy conocidos para su uso con compuestos catalizadores de tipo metalocénico para preparar catalizadores de la polimerización por adición. Hay una variedad de métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados, ejemplos no limitantes de los cuales se describen en las patentes de EE.UU. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.32 50 9.032, 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 5.744.65 6; las publicaciones europeas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218 y la publicación PCT de patente internacional WO 94/10180. Alumoxanos preferidos son alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente metilalumoxano modificado con triálquil(C₃₋₆)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.

60 Dentro del alcance de esta invención se encuentra el uso de alumoxano(s) o alumoxano(s) modificado(s) como activador o como componente terciario en el procedimiento inventado. Es decir, se puede usar el compuesto solo o en combinación con otros activadores, bien neutros o iónicos, tales como compuestos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)amonio, compuestos de trisperfluoroarilo, aniones de heteroborano

polihalogenados como se describe en la patente internacional WO 98/43983, y combinaciones de los mismos. Cuando se usa como componente terciario, la cantidad empleada de alumoxano es generalmente menor que la necesaria para activar eficazmente el complejo metálico cuando se emplea solo. En esta realización, se cree, sin desear estar ligado por tal creencia, que el alumoxano no contribuye significativamente a la activación del catalizador real. A pesar de lo anterior, se tiene que entender que no se excluye necesariamente una participación del alumoxano en el procedimiento de activación.

Alumoxanos apropiados incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO) así como alumoxanos modificados con ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con trihidrocarbilaraluminio, tri(hidrocarbilar)aluminio halogenado o tri(hidrocarbilar)boro halogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilar o hidrocarbilar halogenado. Dichos cocatalizadores de activación se han descrito previamente en las patentes de EE.UU. 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379 y en otra parte. Compuestos de alumoxano modificado con ácido de Lewis preferidos son metalumoxano modificado con tri(i-butil)aluminio y metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio que contienen de 10 a 30, preferiblemente de 15 a 25 por ciento en moles de contenido de i-butilo y de 10 a 20, preferiblemente de 12 a 18 por ciento en moles de contenido de n-octilo, respectivamente, estando dichos porcentajes molares basados en el contenido total de ligando alquilo. El alumoxano o el activador de alumoxano modificado con ácido de Lewis se utiliza preferiblemente en proporciones molares de co-catalizador:catalizador de 20-200, más preferiblemente de 20-150 y lo más preferiblemente de 20-80.

Debido a la capacidad para ser activado a niveles relativamente bajos de cocatalizadores de alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis al tiempo que se mantiene la alta eficacia del catalizador, los presentes complejos de circonio pueden lograr niveles reducidos de subproductos de cocatalizador en el polímero resultante, junto con una formación de ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Esto a su vez permite que los polímeros se empleen en aplicaciones demandadas tales como las que requieren elevada transparencia o baja constante dieléctrica.

También se describe en la presente memoria un procedimiento que comprende polimerizar propileno, opcionalmente etileno y opcionalmente además una diolefina conjugada o no conjugada usando un complejo de metal del grupo 4 y de 10 a 200 moles por mol de metal del grupo 4 de un alumoxano, en condiciones de polimerización en disolución, continua, a una temperatura de 120 a 250°C, preferiblemente de 130 a 250°C, en condiciones de conversión de propileno alta (>85 por ciento, preferiblemente >90 por ciento) para preparar un polímero que comprende, en forma polimerizada, de 70 a 100, preferiblemente 80 a 100 por ciento de propileno, 30 a 0, preferiblemente 20 a 0 por ciento de etileno y 0 a 10, preferiblemente 0 a 8, más preferiblemente 0 a 7,5 por ciento de dieno.

En general, se puede determinar la conversión del monómero por medio de medición de los contenidos de reactor de una corriente representativa del efluente que abandona el reactor. Métodos apropiados para determinar la concentración de monómero incluyen espectroscopia infrarroja usando una sonda inmersa en los contenidos del reactor o una muestra apropiada de los mismos. Una técnica apropiada usa espectroscopia de Infrarrojo Cercano de Transformada de Fourier (FTNIR, por sus siglas en inglés). Se calcula el contenido de sólidos del reactor en base al polímero (sólidos) producido, o también se puede medir directamente por medio del uso de mediciones de viscosidad o densidad de los contenidos del reactor.

De manera apropiada, se pueden emplear procedimientos de polimerización de reactor múltiple en la presente invención. Ejemplos incluyen los sistemas que se describen en la patente de EE.UU. 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 formación de peso molecular. Se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_p de 200.000 a 500.000) mientras en el segundo reactor se forma un producto de un peso molecular relativamente bajo (M_p 2.000 a 300.000). Ambos productos de reactor pueden tener densidades similares o diferentes y/o contenido de elastómero. El producto final es una mezcla de los dos efluentes del reactor que se combinan antes de la desvolatilización para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos o más productos poliméricos. En otra realización, se puede usar un reactor para preparar un homopolímero de propileno de alto peso molecular mientras que se emplea el segundo reactor para preparar un copolímero de propileno y etileno o un interpolímero de propileno, etileno y uno o más dienos. Dicho proceso de reactor dual permite la preparación de productos modificados por impacto o de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores se conectan en serie, es decir, el efluente del primer reactor se carga en el segundo reactor y se añade monómero fresco, disolvente y/o hidrógeno de manera opcional al segundo reactor. Se ajustan las condiciones del reactor de manera que la proporción en peso del polímero producido en el primer reactor con respecto al producido en el segundo reactor esté idealmente dentro del intervalo de 5:95 a 95:5. El experto en la materia apreciará que el procedimiento de reactor doble anterior es capaz de producir polímeros con distribución de peso molecular o índice de polidispersidad (IPD) ensanchado. Los polímeros preferidos preparados de la forma anterior tienen un IPD de 2,8 a 10,0, más preferiblemente de 3,0 a 7,0.

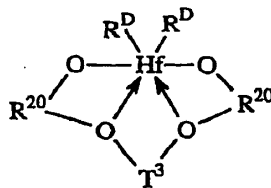
En otra realización, uno de los reactores del proceso de polimerización, incluyendo el primero de los dos reactores que operan en serie, contiene un catalizador heterogéneo Ziegler-Natta o un catalizador que contiene cromo, tal

como uno de los numerosos catalizadores conocidos en la técnica. Ejemplos de catalizadores Ziegler-Natta incluyen, pero no se limitan a, catalizadores basados en titanio sobre un soporte de $MgCl_2$ y de manera adicional comprenden compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace de alquil-aluminio. Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados y su preparación incluyen, pero no se limitan a, los descritos en las patentes de EE.UU. 4.612.300, 4.330.646 y 5.869.575. Catalizadores basados en cromo apropiados son los descritos en las patentes de EE.UU. 4.981.927, 4.835.219, 4.564.660, 4.173.548, 3.953.413 y en otra parte.

Los procedimientos de catalizador múltiples de reactor individual también son útiles en la presente invención. En una realización, se introducen dos o más catalizadores en un reactor individual en condiciones de elevada conversión de monómero que se describen en la presente memoria, en la que cada catalizador produce inherentemente diferentes productos poliméricos. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_p de 100.000 a más de 1.000.000, más preferiblemente 200.000 a 500.000) a partir de un catalizador mientras se forma un producto de un peso molecular relativamente bajo (M_p 2.000 a 300.000) a partir del otro catalizador. Estas dos composiciones de catalizador pueden presentar similar o diferente capacidad de formación de polímero, al menos uno de los cuales comprende un complejo de metal como se explica en la presente memoria. El polímero resultante tendrá propiedades que dependen de la proporción de los dos catalizadores que se empleen en el reactor individual. Combinaciones apropiadas de peso molecular de polímero, capacidad de incorporación de comonómero, procedimientos y proporciones de catalizadores para dichos productos se describen en la patente de EE.UU. 6.924.342. Debido a la compatibilidad única de las presentes composiciones de catalizador con otros catalizadores de polimerización de olefinas, incluyendo catalizadores de Ziegler/Natta, la segunda composición de catalizador puede comprender un complejo metálico, como se describe en la presente memoria, un metalloceno u otro complejo metálico que contiene un grupo ligando con enlace- π (incluyendo complejos metálicos de geometría restringida) o un complejo metálico que contiene un grupo de ligando de heteroátomo polivalente, especialmente complejos basados en piridilamina o imidazolilamina polivalentes y complejos de metal del Grupo 4 basados en bifenilfenol ligado con oxígeno tetradentado.

25 Complejos de metal

Se describen en la presente memoria compuestos que corresponden a la fórmula:



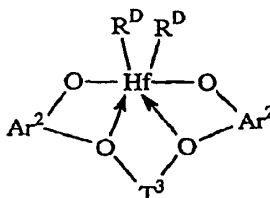
donde:

R^{20} independientemente en cada caso es un grupo aromático divalente o aromático sustituido de manera inerte que contiene de 5 a 20 átomos no contando hidrógeno.

T^3 es un hidrocarburo divalente o grupo silano que tiene de 3 a 20 átomos no contando hidrógeno o un derivado sustituido de manera inerte del mismo y

R^D independientemente en cada caso es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, no contando hidrógeno o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 20 átomos no contando hidrógeno.

Preferiblemente, dichos complejos corresponden a la fórmula:



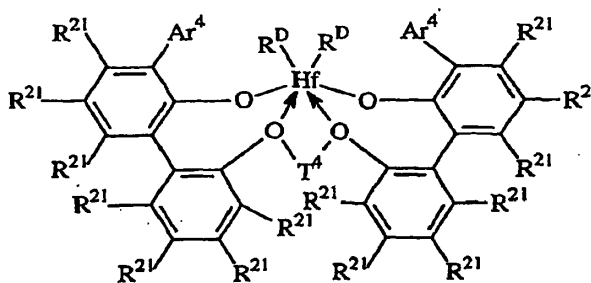
en la que:

Ar^2 independientemente en cada caso es un arileno o un grupo arileno alquil-, aril-, alcoxi- o amino-sustituido de 6 a 20 átomos no contando hidrógeno o cualquier átomo de cualquier sustituyente;

T^3 es un grupo de puente hidrocarbonado divalente de 3 a 20 átomos no contando hidrógeno, preferiblemente un grupo alifático, cicloalifático o cicloalifático bis(alquilen)-sustituido C_{3-6} , sustituido o no sustituido, divalente, que tiene al menos 3 átomos de carbono separando átomos de oxígeno y

R^D independientemente en cada caso es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, no contando hidrógeno o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 40 átomos, no contando hidrógeno.

Se describen además compuestos de la fórmula:



5 donde

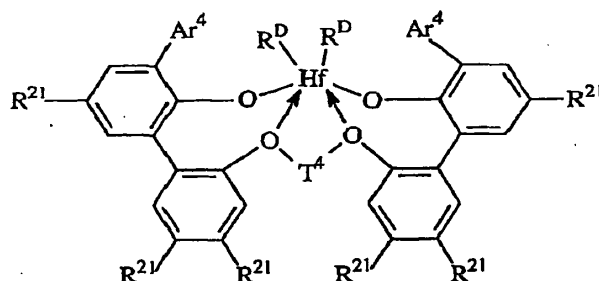
Ar^4 independientemente en cada caso es arilo C_{6-20} o derivados sustituidos de manera inerte del mismo, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, naftilo, antracen-5-ilo, 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-ilo;

10 T^4 independientemente en cada caso es un grupo propileno-1,3-diilo, un grupo bis(alquileo)ciclohexan-1,2-diilo o un derivado sustituido de manera inerte de los mismos sustituido con de 1 a 5 sustituyentes alquilo, arilo o aralquilo con hasta 20 carbonos cada uno;

R^{21} independientemente en cada caso es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos no contando hidrógeno y

15 R^D , independientemente en cada caso es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos no contando hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilo, hidrocarbadiilo o trihidrocarbilsililo de hasta 40 átomos, no contando hidrógeno.

Complejos de metal especialmente preferidos son compuestos de la fórmula:



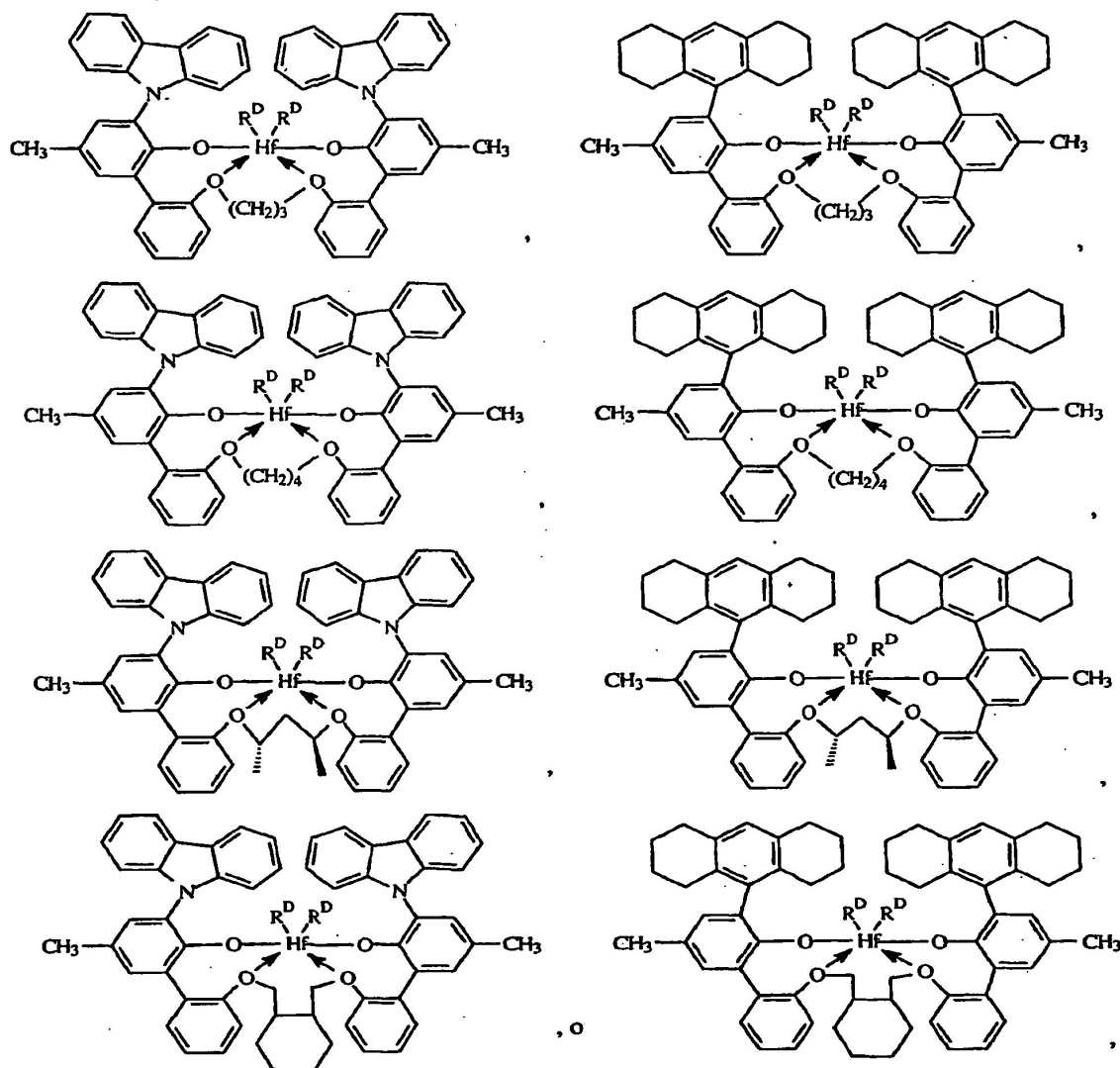
20 donde, Ar^4 , independientemente en cada caso, es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo,

R^{21} independientemente en cada caso es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos, no contando hidrógeno;

T^4 es propan-1,3-diilo o bis(metileno)ciclohexan-1,2-diilo y

25 R^D , independientemente en cada caso es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos no contando hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilo, hidrocarbadiilo o hidrocarbilsilanodiilo de hasta 40 átomos, no contando hidrógeno.

Los complejos de metal según la invención corresponden a las fórmulas:



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

Ejemplos específicos de complejos metálicos apropiados son los siguientes compuestos:

- 5 A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- B) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 15 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dibencilo,

- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- 5 C) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- 15 D) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV),
 bis(2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- 20 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) y
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dibencilo.
- 25 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 del metal de transición y una fuente de ligando polifuncional neutro. Las técnicas empleadas son las mismas o análogas a las descritas en la patente de EE.UU. 6.897.276 y la patente de EE.UU. 2004/0010103 y en otra parte.
- 30 El complejo metálico se activa para formar la composición de catalizador activo por medio de la combinación con el cocatalizador. 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 cocatalizador de activación al reactor.
- Monómeros
- 35 Mezclas de olefinas adecuadas para uso en la presente memoria incluyen mezclas de etileno, una o más α -olefinas C_{3-30} y uno o más dienos conjugados o no conjugados. Comonómeros de α -olefinas adecuados incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno y vinilciclohexano.
- 40 Dienos adecuados para uso en la presente memoria incluyen dienos hidrocarbonados de cadena lineal, de cadena ramificada, cíclicos y policíclicos, que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero no se limitan a, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mezclados de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno y dienos de anillo condensado y de puente alicíclicos multi-anillo, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenilo, alquilideno, cicloalquenilo y cicloalquilideno-norbornenos, tales como 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos usados típicamente para preparar los EPDM, los dienos particularmente preferidos

son: 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) y dicitopentadieno (DCPD). El dieno más especialmente preferido es 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

En general, la polimerización se puede llevar a cabo en condiciones conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización en disolución de olefinas. Las temperaturas de polimerización son de 140-200°C. Las presiones de polimerización preferidas son de atmosférica a 3.000 atmósferas (100 kPa a 300 MPa), más preferiblemente de 1 MPa a 10 MPa. En la mayoría de las reacciones de polimerización la relación molar de catalizador:compuesto polimerizable empleado es de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferiblemente de 10^{-11} :1 a 10^{-5} :1. La reacción se lleva a cabo en condiciones de polimerización en disolución, continua, esto es, condiciones en las que el monómero o los monómeros se añaden de manera continua a un reactor que opera en condiciones de polimerización en disolución y es retirado producto polimerizado de manera continua o de manera semicontinua y se recupera o se envía a un segundo reactor.

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

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

Si limitar de ningún modo el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo el presente procedimiento de polimerización es como sigue. En un reactor de tanque agitado, los monómeros que se tienen que polimerizar se introducen de manera continua junto con cualquier disolvente o diluyente. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente por monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. Se introducen de manera continua o de manera intermitente catalizador junto con cocatalizador y opcionalmente agente de transferencia de cadena en la fase líquida del reactor o cualquier porción reciclada de la misma. La temperatura del reactor se puede controlar ajustando la relación disolvente/monómero, la relación de adición de catalizador, así como mediante el uso de serpentines de enfriamiento o calentamiento, camisas o ambos. La velocidad de polimerización se controla mediante la velocidad de adición de catalizador. La presión se controla por el caudal de monómero y las presiones parciales de componentes volátiles. El contenido en etileno del producto polimérico se determina por la relación de etileno a comonómero en el reactor, que se controla por manipulación de las respectivas velocidades de alimentación de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, controlando otras variables de polimerización tales como la temperatura, concentración de monómero o caudal del agente de transferencia de cadena mencionado previamente. A la salida del reactor, el efluente se pone en contacto con un agente destructor del catalizador tal como agua, vapor o un alcohol. La disolución polimérica se calienta opcionalmente y se recupera el producto polimérico por eliminación por vaporización instantánea de monómeros gaseosos así como disolvente o diluyente residual a presión reducida y, si es necesario, conduciendo desvolatilización adicional en el equipo tal como un extrusor de desvolatilización. En un procedimiento continuo, el tiempo de permanencia medio del catalizador y el polímero en el reactor generalmente es de 5 minutos a 8 horas y preferiblemente es de 10 minutos a 6 horas.

Alternativamente, la polimerización anterior se puede llevar a cabo en un reactor de bucle continuo, con o sin un gradiente de monómero, comonómero, catalizador o cocatalizador establecido entre diferentes regiones del mismo, acompañado opcionalmente por adición separada de catalizadores y/o agente de transferencia de cadena y operando en condiciones de polimerización en disolución adiabáticas o no adiabáticas o combinaciones de las condiciones del reactor anteriores. Ejemplos de reactores de bucle adecuados y una variedad de condiciones de operación adecuadas para uso con los mismos se encuentran en las patentes de EE.UU. 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

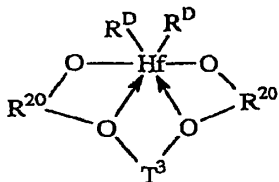
Realizaciones específicas

También se describen los siguientes artículos.

1. Un procedimiento para polimerización de propileno, opcionalmente etileno, y opcionalmente además una o más α -olefinas C_{4-30} y/o uno o más dienos conjugados o no conjugados en condiciones de polimerización en disolución, continua, para preparar un polímero o interpolímero de alto peso molecular, comprendiendo dicho procedimiento realizar la polimerización en presencia de una composición de catalizador que comprenda un complejo de hafnio de un ariloxiéter polivalente.

5

2. El procedimiento del artículo 1, en el que el complejo de metal corresponde a la fórmula:



donde:

10

R^{20} independientemente de cada caso es un grupo aromático o aromático sustituido de manera inerte, divalente, que contiene de 5 a 20 átomos, no contando hidrógeno.

T^3 es un hidrocarburo divalente o grupo silano que tiene de 3 a 20 átomos, no contando hidrógeno o un derivado sustituido de manera inerte del mismo y

15

R^D independientemente en cada caso es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, no contando hidrógeno o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 20 átomos, no contando hidrógeno y

un cocatalizador de activación a una temperatura de 120 a 250°C y una presión de 100 kPa a 300 MPa.

20

3. El procedimiento del artículo 1, en el que se polimerizan propileno y etileno para formar un copolímero de propileno/etileno que contiene de 85 a 98 por ciento en peso de propileno y que tiene Mp de 50.000 g/mol o mayor.

4. El procedimiento según el artículo 1, que es un procedimiento de polimerización en disolución continuo que opera a una temperatura de 130 a 250°C, con una concentración de propileno en el reactor de 8 por ciento o menor y un contenido en sólidos de la mezcla de reacción de 15 por ciento o mayor.

5. El procedimiento según el artículo 4, en el que la temperatura de polimerización es de 130 a 200°C.

25

6. El procedimiento según el artículo 1, en el que en las condiciones de operación de la polimerización, el monómero o los monómeros no reaccionados no se separan del disolvente restante de la mezcla de reacción previamente al reciclado de la mezcla de reacción.

7. El procedimiento según el artículo 1, en el que la conversión de propileno es al menos 75 por ciento en moles.

30

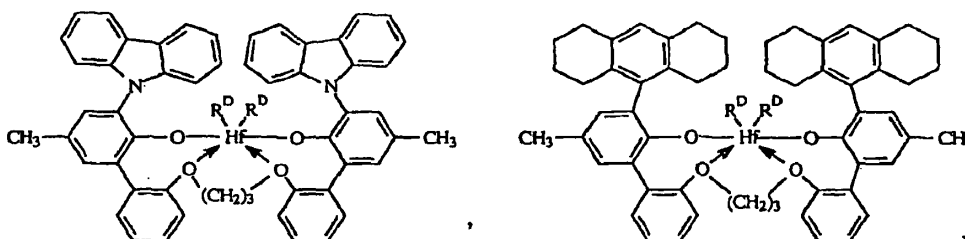
8. El procedimiento según el artículo 1, en el que se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en propileno y etileno.

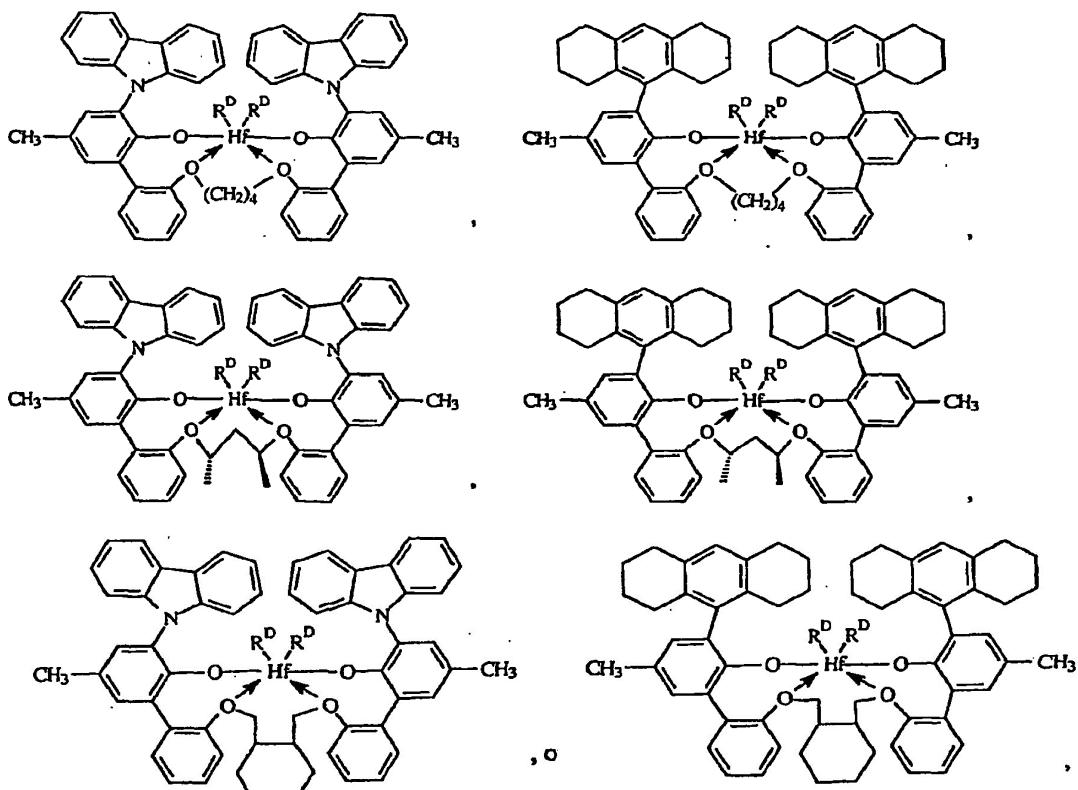
9. El procedimiento según el artículo 1, en el que el cocatalizador es alumoxano presente en una cantidad para proporcionar una relación molar a base Hf de 20:1 a 150:1.

35

10. El procedimiento según el artículo 9, en el que el alumoxano es metalumoxano modificado de tri(isobutil)aluminio o metalumoxano modificado de tri(n-octil)aluminio.

11. Un procedimiento según uno cualquiera de los artículos 1-10, en el que el complejo de metal corresponde a una de las fórmulas:





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

12. El procedimiento según el artículo 11, en el que el complejo de metal se selecciona del grupo que consiste en:

- A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 10 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV),
bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dibencilo,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 15 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV),
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- B) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 20 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV),
bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dibencilo,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 25 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV),
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dibencilo,

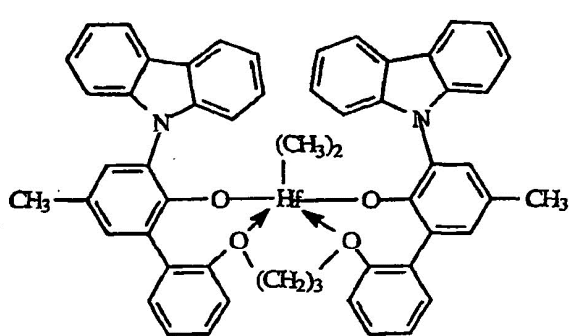
- C) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV),
 5 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dibencilo,
 10 D) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV),
 15 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) y
 20 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dibencilo.

Se tiene que entender que la presente invención es operable en ausencia de cualquier componente que no haya sido descrito específicamente y se pueda combinar con cualquier otra reacción o procedimiento adecuado en un diseño de sistema de polimerización multietapa. Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar más la invención y no se deben interpretar como limitantes. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan sobre una base en peso.

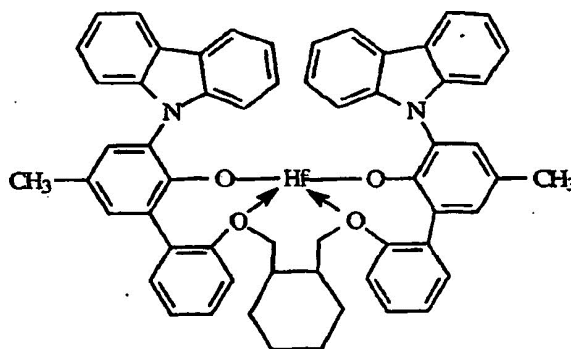
Ejemplos 1-6:

Preparación de complejo de metal.

Los procedimientos sintéticos de la patente de EE.UU. A-2004/0010103 se repitieron sustancialmente para preparar los complejos de metal A1 y A2.



A1: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dimetilo



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

Condiciones de polimerización continua, Ejemplos 1-6.

Las polimerizaciones en disolución continuas se llevan a cabo en un reactor autoclave controlado por ordenador provisto de agitador interno. Se suministran de manera continua alcanos mixtos purificados disolvente (Isopar™ E

5 available de ExxonMobil, Inc.), etileno, propileno, 5-etilideno-2-norborneno e hidrógeno a un reactor de 3,8 l provisto de una camisa para control de la temperatura y un termopar interno. Se mide la alimentación de disolvente al reactor mediante un controlador de flujo másico. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal de disolvente y la presión al reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos rápidos para las tuberías de inyección de catalizador y cocatalizador y el agitador del reactor. Estos flujos se miden mediante medidores de flujo másico y se controlan mediante válvulas de control o mediante el ajuste manual de válvulas de aguja. El disolvente restante se combina con monómeros e hidrógeno y se alimenta al reactor. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno al reactor cuando sea necesario. La temperatura de la disolución de disolvente/monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de entrar al reactor. Esta corriente entra al fondo del reactor.

10 Se miden las disoluciones de componente de catalizador y cocatalizador usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de flujo rápido del catalizador y se introducen en el fondo del reactor. El cocatalizador usado es un borato de alquilamonio de cadena larga de estequiometría aproximadamente igual a tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio (MDB) combinado con un componente terciario, metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio (MMAO) que contiene una proporción molar de grupos i-butilo/metilo de aproximadamente 1/3. El reactor se hace funcionar completo de líquido a 500 psig (3,45 MPa) con agitación vigorosa. El producto se retira a través de tuberías de salida en la parte superior del reactor. Todas las tuberías de salida del reactor son traceadas de vapor y aisladas. La polimerización se detiene por la adición de una pequeña cantidad de agua a la tubería de salida junto con estabilizantes u otros aditivos y haciendo pasar la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta después haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de desvolatilización. El producto polimérico se recupera por extrusión usando un extrusor de desvolatilización y granulador enfriado con agua.

20 Los detalles del procedimiento y los resultados están contenidos en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej.	Cat	Al:Hf	B:Hf	T °C	Flujo C ₂ H ₄ (kg/h)	Flujo C ₃ H ₆ (kg/h)	Flujo H ₂ ¹ (sccm)	Conv ¹ C ₂ H ₄ (%)	Conv ¹ C ₃ H ₆ (%)	Prod ³	Ef. ⁴	CMF ⁵
(Comp.) 1	A1	30	1,5	120	0,15	2,00	35,0	87,0	62,5	1,72	3,4	3,24
(Comp.) 2	"	20	"	120	0	"	4,9	"	76,1	1,54	16,3	3,53
(Comp.) 3	"	25	"	130	0	"	4,9	"	80,1	1,61	7,8	7,43

^{1.} porcentaje de conversión en reactor
^{2.} cm³ estándar/min
^{3.} velocidad de producción kg/h
^{4.} eficacia, g de polímero/μg de Hf
^{5.} caudal de masa fundida, dg/min

ES 2 567 140 T3

Las condiciones de reacción de los Ejemplos 1-3 se repiten sustancialmente a una escala mayor empleando complejo de metal A2, cocatalizador MDB en una relación molar basada en Hf de 1,2/1 y MMAO (Al/Hf 25/1) a una presión de la reacción de 3,7 MPa. Los detalles del procedimiento adicionales y los resultados están contenidos en la Tabla 2.

5 Tabla 2

Ej.	T °C	Flujo C ₂ H ₄ (kg/h)	Flujo C ₃ H ₆ (kg/h)	Alimentación total (kg/h)	C ₃ H ₆ (%) ¹	Sólidos ² (%)	Mol H ₂ (%)	CMF ³	Mp kg/mol	densidad (g/cm ³)
(Comp.) 4	130	6,5	113,0	591	4,5	19,8	0,10	8,54	229	0,8883
5	145	"	"	"	"	"	0,07	7,45	243	0,8877
6	155	"	"	"	"	19,5	0,04	7,01	232	0,8871

¹. porcentaje de propileno en contenidos del reactor
². porcentaje de sólidos en el reactor
³. caudal de masa fundida, dg/min

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para polimerización en disolución continua de propileno, opcionalmente etileno y opcionalmente además una o más α -olefinas C_{4-30} y/o uno o más dienos conjugados o no conjugados en condiciones de polimerización en disolución, continua, para preparar un polímero o interpolímero con un M_p en el intervalo de desde 200.000 a 500.000 g/mol, comprendiendo dicho procedimiento conducir la polimerización en presencia de una composición de catalizador que comprende un complejo de hafnio de un ariloxiéter polivalente y un cocatalizador y con una actividad del catalizador en el intervalo de mayor que 0,55 g/ μ g basado en peso de polímero a peso de metal de transición;

5 en el que el procedimiento de polimerización en disolución continuo opera a una temperatura en el intervalo de 140 a 200°C,

10 en el que el cocatalizador es alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis usado sólo o en combinación con otros activadores, seleccionados de compuestos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)amonio, compuestos de trisperfluoroarilo, aniones de heteroborano polihalogenados de la fórmula $R_aZB_bH_cF_dX_e(OR'')^{-1}$, en la que R se selecciona del grupo que consiste en: polímero, hidrógeno, haluro, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_1-C_{10} , alqueniilo C_1-C_{10} , alquinilo C_1-C_{10} y arilo C_4-C_{20} ;

Z se selecciona del grupo que consiste en: C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb y Bi;

cada X es independientemente haluro;

R'' se selecciona del grupo que consiste en: polímero, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_1-C_{10} , alqueniilo C_1-C_{10} , alquinilo C_1-C_{10} y arilo C_4-C_{20} ;

20 a es 0 ó 1;

b es un número entero de 5 a 13;

c es un número entero de 0 a 12;

d es un número entero de 2 a 13;

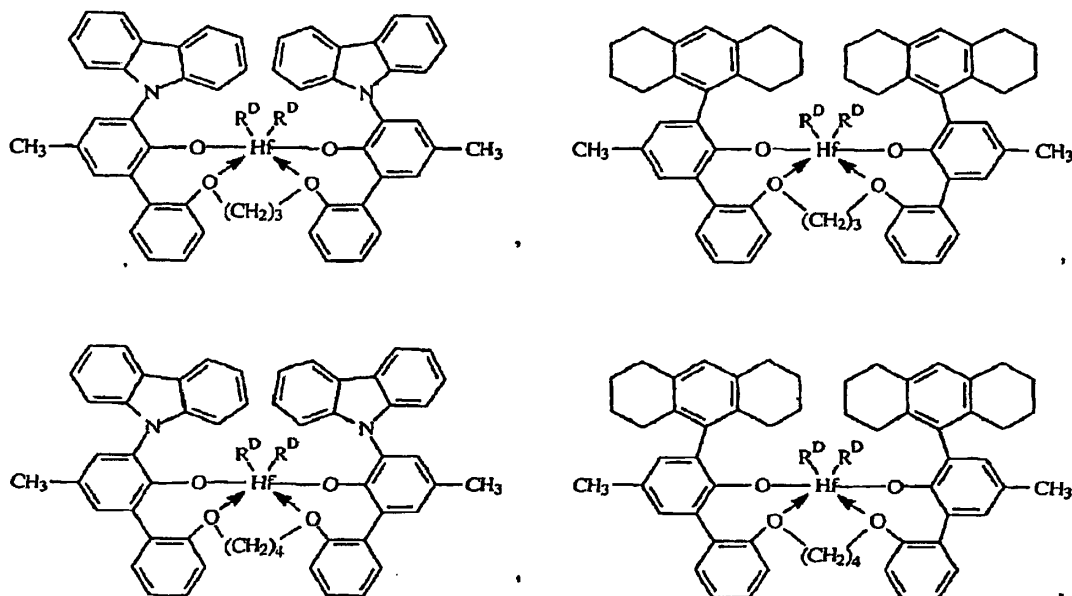
e es un número entero de 0 a 11 y

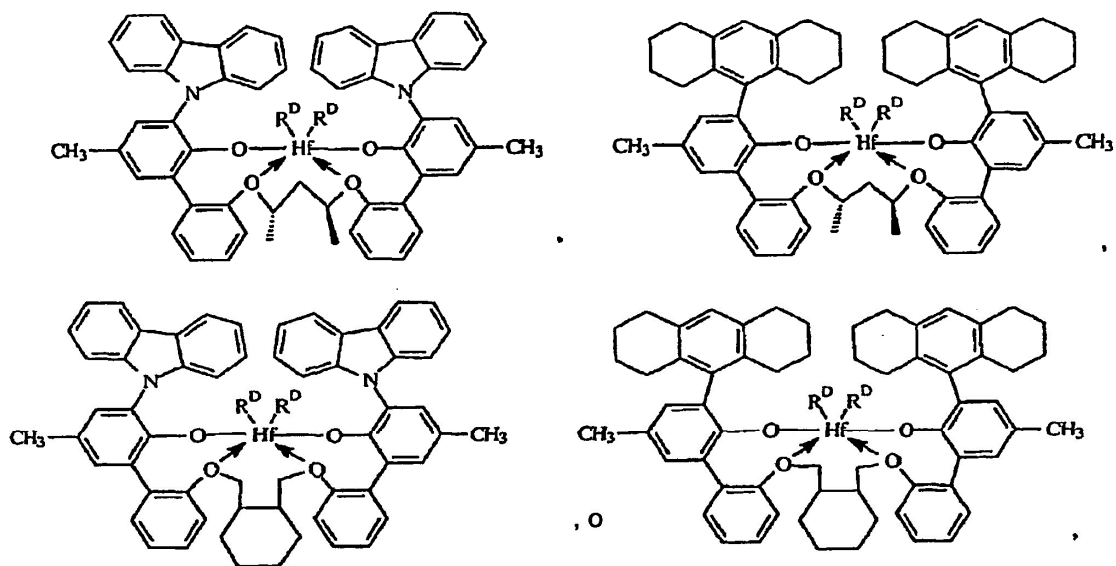
25 f es un número entero de 0 a 5,

siempre que b sea 9, R se selecciona del grupo que consiste en un polímero, haluro, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_1-C_{10} , alqueniilo C_1-C_{10} , alquinilo C_1-C_{10} y arilo C_4-C_{20} y

30 siempre que b sea 11 y R sea hidrógeno, $d > 6$ y combinaciones de los mismos y en el que dicho alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis está presente en una cantidad para proporcionar una relación molar basada en Hf de 20:1 a 150:1,

en el que el complejo de hafnio corresponde a una de las fórmulas:





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

- 5 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento de polimerización en disolución continua opera a una presión de 100 kPa a 300 MPa.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se polimerizan propileno y etileno para formar un copolímero de propileno/etileno que contiene de 85 a 98 por ciento en peso de propileno.
- 10 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la conversión de propileno es al menos 75 por ciento en moles.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en propileno y etileno.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alumoxano es metalumoxano modificado de tri(isobutil)aluminio o metalumoxano modificado de tri(n-octil)aluminio.
- 15 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el complejo de hafnio se selecciona del grupo que consiste en:
- A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 20 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 25 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- B) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 30 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dibencilo,

- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- C) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 5 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 10 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanodiilhafnio (IV) dibencilo,
- D) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 15 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dimetilo,
- 20 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) y
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenotrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dibencilo.