

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 141**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2007 E 07756089 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2018389**

54 Título: **Complejos de hafnio de ligandos de imidazol sustituidos con carbazolilo**

30 Prioridad:

05.05.2006 US 798068 P

19.09.2006 US 845623 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:

BOONE, HAROLD W.;

COALTER, JOSEPH N., III;

FRAZIER, KEVIN A.;

IVERSON, CARL N.;

MUNRO, IAN M.;

PEIL, KEVIN P. y

VOSEJPKA, PAUL C.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 567 141 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

Complejos de hafnio de ligandos de imidazol sustituidos con carbazolilo

Antecedentes de la Invención

5 Esta invención se refiere a ciertos complejos de hafnio, a composiciones catalíticas que comprenden el mismo, y a procedimientos de polimerización por adición, especialmente a procedimientos de polimerización de olefinas, que usan estos complejos de hafnio como un componente de una composición catalítica de polimerización por coordinación.

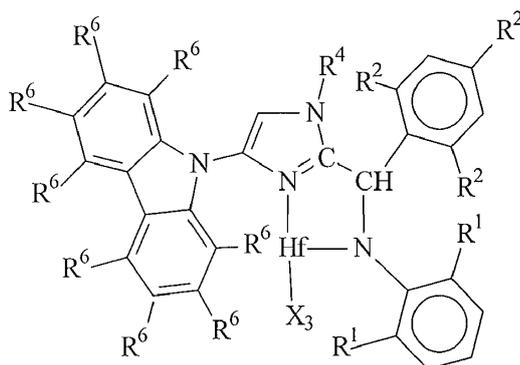
10 Los avances en polimerización y catálisis han dado como resultado la capacidad de producir muchos polímeros nuevos con propiedades químicas y físicas mejoradas, útiles en una amplia variedad de productos y aplicaciones superiores. Con el desarrollo de nuevos catalizadores, la selección del tipo de polimerización (en disolución, suspensión, a alta presión o en fase gaseosa) para producir un polímero en particular se ha ampliado significativamente. Asimismo, los avances en la tecnología de polimerización han proporcionado procedimientos más eficaces, altamente productivos y económicamente mejorados. Recientemente, se han publicado varias descripciones nuevas relacionadas con complejos metálicos basados en ligandos polivalentes de centro metálico donadores de heteroarilo. Entre estas están las patentes de EE.UU. 6.103.657, 6.320.005, 6.653.417, 6.637.660, 6.906.160, 6.919.407, 6.927.256, 6.953.764, las solicitudes de patente de EE.UU. US-A-2002/0142912, US-A-2004/0220050, US-A-2004/0005984, las solicitudes de patente europea EP-A-874,005, EP-A-791,609, y las solicitudes de patente internacional WO 2000/20377, WO 2001/30860, WO 2001/46201, WO 2002/ 24331, WO 2002/38628, WO 2003/040195, WO 2004/94487, WO 2006/20624, y WO 2006/36748.

20 Pese a los avances tecnológicos en la industria de las poliolefinas proporcionados por esta nueva clase de catalizador, existen problemas comunes, así como nuevos retos asociados con la operabilidad de los procedimientos. En particular, se prefieren especialmente los complejos metálicos con alta actividad catalítica, especialmente a temperaturas de uso más elevadas. Ahora, se ha descubierto que los catalizadores mejorados para la polimerización de olefinas, especialmente de propileno o mezclas de propileno con uno o más comonómeros, se preparan empleando los presentes complejos metálicos en combinación con cocatalizadores estándar o conocidos.

30 Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar una composición catalítica para la polimerización de monómeros de olefina empleando complejos metálicos específicos, basados en ligandos donadores que sean capaces de funcionar a altas temperaturas y con alta eficacia. Además, sería ventajoso proporcionar un procedimiento de polimerización para preparar polímeros tácticos, especialmente polipropileno isotáctico, y copolímeros que comprendan propileno y una o más olefinas C₄₋₂₀ y/o etileno.

Compendio de la Invención

Según la presente invención, se proporciona una composición catalítica adecuada para usar en la polimerización por coordinación de una olefina, que comprende un complejo metálico de la fórmula:



35 en donde, X es independientemente, en cada caso, grupo hidruro, haluro o un hidrocarbilo C₁₋₂₀, trihidrocarbilsililo, halocarbilo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo;

R¹ es independientemente, en cada caso, hidrógeno, halógeno, o un ligando aniónico poliatómico univalente, o dos o más grupos R¹ que se juntan formando así un sistema de anillo fusionado polivalente;

40 R² es independientemente, en cada caso, hidrógeno, halógeno, o un ligando aniónico poliatómico univalente, o dos o más grupos R² que se juntan formando así un sistema de anillo fusionado polivalente;

R⁴ es hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililmetilo de 1 a 20 átomos de carbono; y

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo de hasta 20 átomos distintos a hidrógeno; un cocatalizador activador; y

un soporte, en donde el soporte es un compuesto en partículas seleccionado de óxidos, sulfuros, nitruros o carburos de un metal o metaloide de Grupo 13 o 14.

- 5 Los complejos preferidos según la invención, son los que corresponden a la anterior fórmula en donde R⁴ es alquilo C₁₋₄, R⁶ es, en cada caso, hidrógeno, y X es, en cada caso, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo o aralquilo.

Adicionalmente, según la presente invención se proporciona una composición catalítica que comprende uno o más de los complejos de hafnio anteriores de la presente fórmula y un cocatalizador activador capaz de convertir este complejo de metal en un catalizador activo para la polimerización por adición. Los componentes adicionales de esta composición catalítica pueden incluir un disolvente o diluyente líquido, un componente terciario tal como un depurador o un activador secundario, un soporte, y/o uno o más aditivos o adyuvantes tales como, auxiliares de proceso, agentes secuestrantes, agentes de transferencia de cadena, y/o agentes transportadores de cadena.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento de polimerización por adición, especialmente un procedimiento de polimerización de olefinas, en donde uno o más monómeros polimerizables por adición se polimerizan en presencia de la composición catalítica previamente citada, que incluye las realizaciones preferidas y más preferidas de la misma, para formar un polímero de alto peso molecular. Los procedimientos de polimerización preferidos son las polimerizaciones en disolución, lo más preferiblemente procedimientos en donde se polimerizan o copolimerizan etileno, propileno, mezclas de etileno y propileno, o mezclas de etileno y/o propileno con una o más olefinas o diolefinas C₄₋₂₀. Deseablemente, los procedimientos tienen la capacidad de funcionar en condiciones de alta eficacia del catalizador para preparar polímeros con las propiedades físicas deseadas.

De manera altamente deseable, la presente invención proporciona un procedimiento en donde uno o más monómeros polimerizables por adición se polimerizan bajo condiciones de polimerización en disolución, en presencia de la composición catalítica previamente mencionada para formar un polímero táctico de alto peso molecular, especialmente un polímero que sea isotáctico o altamente isotáctico, con eficacia operativa mejorada.

Los complejos y catalizadores metálicos de la invención, se pueden combinar con otros complejos metálicos o composiciones catalíticas, y el procedimiento de polimerización se puede usar en serie o en paralelo, con uno o más de otros procedimientos de polimerización. Las composiciones catalíticas de polimerización adicionales adecuadas para usar en combinación con los complejos metálicos de la presente invención, incluyen catalizadores de polimerización de metales de transición de tipo Ziegler-Natta convencionales, así como compuestos de metales de transición unidos por enlaces π tales como los catalizadores de tipo metaloceno, complejos de geometría constreñida u otros complejos metálicos, que incluyen otros complejos de ligandos donadores.

Las composiciones catalíticas que comprenden los complejos metálicos presentes se pueden emplear en polimerizaciones de olefina para preparar polímeros y copolímeros para usar en aplicaciones de moldeo por inyección así como para usar en la preparación de fibras, especialmente por medio de procedimientos de soplado en masa fundida o hilado por extrusión. Además, los polímeros se emplean de manera útil en formulaciones adhesivas o en películas multicapa o estratificados.

Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria, se deben de referir a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y con derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. A menos que se indique lo contrario, sea claro a partir del contexto, o convencional en la técnica, todas las partes y porcentajes están basadas en peso. También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos debe hacerse al Grupo o Grupos reflejados en la Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar los grupos.

La expresión "que comprende" y derivados de la misma, no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si el mismo está descrito en la presente memoria como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones descritas en la presente memoria a través del uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión, "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no son esenciales para la operabilidad o innovación. La expresión, "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delimitado o enumerado específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros individualmente enumerados así como en cualquier combinación.

El término "hetero" o "hetero-átomo" se refiere a un átomo distinto del carbono, especialmente Si, B, N, P, S, u O. Los grupos "heteroarilo", "heteroalquilo", "heterocicloalquilo" y "heteroaralquilo" se refieren a grupos arilo, alquilo, cicloalquilo, o aralquilo, respectivamente, en los que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo. La expresión "inertemente sustituido" se refiere a sustituyentes en un ligando que no destruyen la

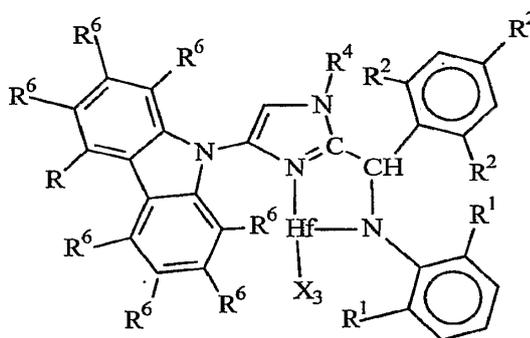
operabilidad de la invención ni la identidad del ligando. Por ejemplo, un grupo alcoxi no es un grupo alquilo sustituido. Los sustituyentes inertes preferidos son halo, di(hidrocarbilo C₁₋₆)amino, hidrocarbilenamino C₂₋₆, halohidrocarbilo C₁₋₆, y tri(hidrocarbilo C₁₋₆)silo. El término "polímero", como se usa en la presente memoria, incluye homopolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de un único compuesto reactivo, y copolímeros, es decir, polímeros preparados por la reacción de al menos dos compuestos monoméricos reactivos formadores de polímero. El término "cristalino" se refiere a un polímero que presenta un patrón de difracción de rayos X a 25°C y que posee una transición de primer orden o punto de fusión (Tm) cristalino a partir de la curva de calentamiento de la calorimetría diferencial de barrido. El término se puede usar indistintamente con el término "semicristalino".

La expresión, "agente de transferencia de cadena" se refiere a una sustancia química que es capaz de transferir una cadena polimérica creciente a todo o a una parte del agente, reemplazando de este modo el sitio catalítico activo por una especie inactiva catalíticamente. La expresión, "agente transportador de cadena" significa un agente de transferencia de cadena que es capaz de transferir la cadena polimérica creciente al agente y de ahí, transferir la cadena polimérica de vuelta al mismo o a otro sitio catalítico activo diferente, en donde puede reanudarse la polimerización. Un agente transportador de cadena se distingue de un agente de transferencia de cadena, en que el crecimiento del polímero se interrumpe, y por lo general, no se termina debido a la interacción con este agente.

La invención está dirigida hacia los complejos metálicos nuevos previamente identificados y hacia las composiciones catalíticas que comprenden los mismos. La invención también se refiere a un procedimiento de polimerización de olefina, especialmente a un procedimiento de polimerización de propileno, con una operabilidad y capacidades de producto mejoradas usando los presentes complejos metálicos.

Los grupos X adecuados en los presentes complejos metálicos incluyen haluro, hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, amida, y halocarbilo. Los ejemplos incluyen cloruro, trifluorometilo, metilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, tosilato, triflato, mesitilato, y n-butilo. Los complejos metálicos preferidos según la invención son aquellos en donde X es un grupo alquilo o aralquilo C₁₋₂₀, y más preferiblemente todos los grupos X son los mismos y son grupo alquilo o aralquilo C₁₋₁₂, lo más preferiblemente metilo, bencilo, n-butilo, n-octilo o n-dodecilo.

Los complejos metálicos más preferidos según la invención son los derivados de imidazol dibenzopirrolil-(carbazolil-) sustituidos, que corresponden a la fórmula:



en donde,

R¹ es independientemente, en cada caso, grupo alquilo C₃₋₁₂ en donde el átomo de carbono unido al anillo fenilo es secundario o terciario sustituido, preferiblemente cada R¹ es isopropilo;

R² es independientemente, en cada caso, hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₂, preferiblemente al menos un grupo R² en posición orto es metilo, etilo o alquilo C₃₋₁₂, en donde el átomo de carbono unido al anillo fenilo es secundario o terciario sustituido;

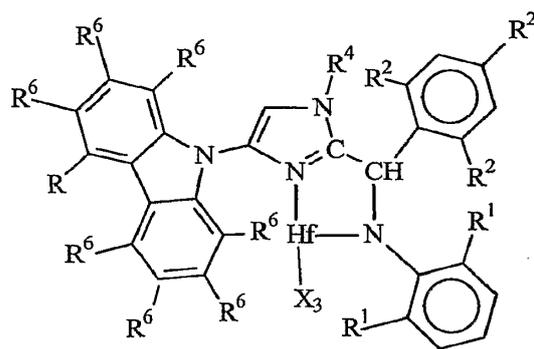
R³ es hidrógeno, halo o R¹;

R⁴ es alquilo C₁₋₄;

R⁶ es hidrógeno o alquilo C₁₋₆; y

X es hidruro, haluro, o un grupo hidrocarbilo, trihidrocarilsilo, halocarbilo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo C₁₋₂₀.

Los complejos metálicos más altamente preferidos son derivados de imidazol sustituidos con dibenzopirrolilo de la fórmula:



en donde,

R¹ es independientemente, en cada caso, isopropilo;

5 R² es independientemente, en cada caso, un grupo alquilo C₁₋₁₂, preferiblemente alquilo C₁₋₄, lo más preferiblemente etilo o isopropilo;

R⁴ es alquilo C₁₋₄;

R⁶ es alquilo o cicloalquilo C₁₋₆; y

X es independientemente, en cada caso, metilo, bencilo, n-butilo, o n-octilo.

10 Los complejos metálicos se preparan aplicando procedimientos de síntesis de organometálicos bien conocidos. Los compuestos que tienen solubilidad de metilciclohexano mejorada, especialmente los que contienen ligandos de n-alquilo C₄₋₂₀, se preparan fácilmente usando un diluyente hidrocarbonado alifático o cicloalifático para extraer el complejo metálico después de la etapa de alquilación final. Esto ayuda a recuperar complejos altamente puros, libres de subproductos de sal de magnesio que se producen a partir del agente alquilante de Grignard. Es decir, el procedimiento puede implicar la combinación de HfCl₄ con un derivado litiado del ligando heterocíclico seguida de la alquilación usando un bromuro o cloruro de alquil magnesio y recuperar el producto de alquilación. Los ligandos dieno aniónicos, dianiónicos o neutros alternativos se pueden sustituir, si se desea, por algunos de los grupos X, usando técnicas de sustitución conocidas.

20 Los complejos metálicos se recuperan normalmente en forma de compuesto metálico tri-sustituido y se separan de los subproductos de reacción. En lo sucesivo, se puede realizar una orto-metalación que implica un átomo de carbono adyacente del grupo "T", especialmente el átomo de carbono C₄ de un ligando dibenzopirrolo o un derivado sustituido del mismo, dando como resultado la pérdida de uno de los tres ligandos "X" originalmente formados. Aunque la orto-metalación puede producirse después de un período de tiempo a temperatura ambiente, se puede acelerar mediante el uso de temperaturas elevadas. Alternativamente, la etapa de orto-metalación se puede llevar a cabo antes de recuperar los complejos metálicos como una parte de la síntesis inicial. La pérdida de un ligando X y la formación de un enlace interno puede dar como resultado propiedades deseables, eficacia y productividad catalíticas particularmente aumentadas. La etapa de orto-metalación genera simultáneamente un hidrocarburo neutro tal como metano o tolueno, debido a una combinación con un átomo de hidrógeno disponible. La retirada de este subproducto de la mezcla de reacción, por lo general, da como resultado una formación expedita del producto de la orto-metalación.

30 Los polímeros de la invención que se forman a partir de α-olefinas C₃ o superiores, pueden tener secuencias de polímero sustancialmente isotácticas. La expresión "secuencias de polímero sustancialmente isotácticas" y expresiones similares, significan que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida por ¹³C NMR superior a 0,85, preferiblemente superior a 0,90, más preferiblemente superior a 0,93 y lo más preferiblemente superior 0,95. La medición de las triadas isotácticas por el método anterior, es conocida en la técnica y se describió previamente en la patente de EE.UU. 5.504.172, en la solicitud de patente internacional WO 00/01745 y en otras partes.

40 Los complejos metálicos previamente descritos según la invención, se activan típicamente de diversas maneras para producir compuestos catalíticos con un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará, y polimerizará monómeros polimerizables por adición, especialmente una o más olefinas. Para los fines de esta especificación de patente y reivindicaciones anexas, el término "activador" o "cocatalizador" se define como cualquier compuesto o componente o método que pueda activar cualquiera de los compuestos catalíticos de la invención como se describe previamente. Los ejemplos no limitativos de activadores adecuados incluyen ácidos de Lewis, activadores iónicos no coordinantes, activadores ionizantes, compuestos organometálicos, y combinaciones de las sustancias anteriores que puedan convertir un compuesto catalítico neutro en una especie catalíticamente activa.

Se cree, pero sin estar supeditados a esta creencia, que en una realización de la invención, la activación del catalizador puede implicar la formación de una especie catiónica, parcialmente catiónica, o zwitteriónica, por medio de transferencia de protones, oxidación, u otro procedimiento adecuado. Se entiende, que la presente invención está operativa y completamente habilitada con independencia de si esta especie catiónica, parcialmente catiónica, o zwitteriónica identificable realmente se obtiene o no durante el procedimiento de activación, también indistintamente referido en la presente memoria como un procedimiento de "ionización" o un "procedimiento de activación iónica".

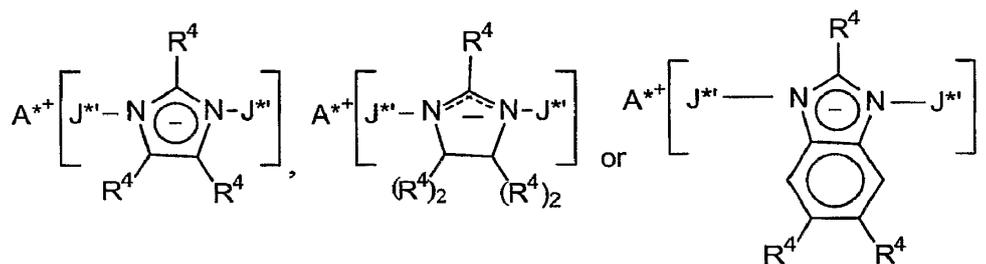
Una clase adecuada de activadores o cocatalizadores organometálicos es alumoxanos, también referidos como alquilaluminoxanos. Los alumoxanos son activadores de ácido de Lewis bien conocidos, para usar con compuestos catalíticos de tipo metaloceno para preparar catalizadores de polimerización por adición. Existe una variedad de métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitativos se describen en las patentes de EE.UU. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924. 018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656; en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218; y en la solicitud de patente internacional PCT publicada WO 94/10180. Los alumoxanos preferidos son metilalumoxano modificado con tri(C₃₋₆)alquilaluminio, especialmente 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.

Está dentro del alcance de esta invención, el uso de uno o más alumoxanos o uno o más alumoxanos modificados como un activador o como un componente terciario en el procedimiento de la invención. Es decir, el compuesto se puede usar solo o en combinación con otros activadores, neutros o iónicos, tales como compuestos tri(alquil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, compuestos trisperfluoroarilo, aniones heteroborano polihalogenados (WO 98/43983), y combinaciones de los mismos. Cuando se usa como un componente terciario, la cantidad de alumoxano empleada es generalmente inferior a la necesaria para activar eficazmente el complejo metálico cuando se emplea solo. En esta realización, se cree, sin desear estar supeditados a esta creencia, que el alumoxano no contribuye significativamente a la activación real del catalizador. Pese a lo anterior, se entiende que alguna participación del alumoxano en el procedimiento de activación no se excluye necesariamente.

Los cocatalizadores ionizantes pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con los mismos, pero no coordinado o sólo ligeramente coordinado con, un anión del compuesto ionizante. Estos compuestos se describen en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277 003 y EP-A-277004, y en las patentes de EE.UU.: 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124. Preferidos entre los activadores anteriores son las sales que contienen catión amonio, especialmente las que contienen cationes de amonio sustituidos con trihidrocarbilo que contienen uno o dos grupos alquilo C₁₀₋₄₀, especialmente cationes metilbis(octadecil)amonio y metilbis(tetradecil)-amonio y un anión no coordinante, especialmente un anión tetraquis(perfluoro)arilborato, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato. Además, se entiende que el catión puede comprender una mezcla de grupos hidrocarbilo de distintas longitudes. Por ejemplo, el catión de amonio protonado derivado de la amina de cadena larga comercialmente disponible que comprende una mezcla de dos grupos alquilo C₁₄, C₁₆ o C₁₈ y un grupo metilo. Estas aminas están disponibles de Chemtura Corp., bajo el nombre comercial Kemamine™ T9701, y de Akzo-Nobel bajo el nombre comercial Armeen™ M2HT. Un activador de sal de amonio preferido es metildi-(alquil C₁₄₋₂₀)amonio tetraquis(pentafluorodencil)borato.

Los métodos de activación que usan compuestos inónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero que son capaces de formar composiciones catalíticas activas, tales como las sales de ferrocenio de los aniones no coordinantes anteriores también están contempladas para su uso en la presente memoria, y se describen en la solicitudes de patente europea EP-A-426637, EP-A-573403 y en la patente de EE.UU. 5.387.568.

Una clase de cocatalizadores que comprende aniones no coordinantes referidos por lo general como aniones expandidos, que además se describen en la patente de EE.UU. 6.395.671, se pueden emplear adecuadamente para activar los complejos metálicos de la presente invención para la polimerización de olefinas. En general, estos catalizadores (ilustrados por los que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, benzimidazolida, o benzimidazolida sustituida) se pueden representar como sigue:



en donde,

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

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

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

Ejemplos de estos activadores de catalizadores incluyen sales de trihidrocarbiloamonio, especialmente, sales de metildi(alquil C₁₄₋₂₀)amonio de:

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

Otros activadores incluyen los descritos en la solicitud de patente internacional PCT publicada WO 98/07515 tal como fluoroaluminato de tris (2, 2', 2"-nonafluorobifenilo). Las combinaciones de activadores también son contempladas por la invención, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase, por ejemplo, la solicitud de patente europea EP-A-0 573120, las solicitudes de patentes internacional PCT publicadas WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de EE.UU. 5.153.157 y 5.453.410. La solicitud de patente internacional WO 98/09996 describe compuestos catalíticos activadores con percloratos, periodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. La solicitud de patente internacional WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. La solicitud de patente europea EP-A-781299 describe el uso de sililo en combinación con un anión compatible no coordinante. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen en, por

ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, la solicitud de patente europea EP-A-615981, y solicitud de patente internacional PCT publicada WO 98/32775.

También está dentro del alcance de esta invención, que los complejos metálicos descritos previamente se puedan combinar con más de uno de los activadores o se puedan usar más de uno de los métodos de activación descritos previamente. La relación en moles del o de los componentes activadores con respecto al complejo metálico en las composiciones catalíticas de la invención se sitúa adecuadamente en el intervalo entre 0,3:1 y 2.000:1, preferiblemente 1:1 y 800:1, y lo más preferiblemente 1:1 y 500:1. En donde el activador es un activador ionizante, tal como los basados en el anión tetraquis(pentafluorofenil)boro o el ácido fuerte de Lewis trispentafluorofenilboro, la relación en moles del metal o metaloide del componente activador con respecto al complejo metálico se sitúa preferiblemente en el intervalo entre 0,3:1 y 3:1.

Componentes terciarios

Además del complejo metálico y cocatalizador o activador, se contempla que ciertos componentes terciarios o mezclas de los mismos se puedan añadir a la composición catalítica o a la mezcla de reacción, con el fin de obtener un rendimiento mejorado del catalizador u otros beneficios. Ejemplos de estos componentes terciarios incluyen agentes depuradores diseñados para reaccionar con contaminantes en la mezcla de reacción para prevenir la desactivación del catalizador. Los componentes terciarios adecuados también pueden activar o ayudar en la activación de uno o más de los complejos metálicos empleados en la composición catalítica o actuar como agentes de transferencia de cadena.

Los ejemplos incluyen ácidos de Lewis, tales como compuestos de trialquilaluminio, compuestos de dialquilmagnesio, alcóxidos de dialquilaluminio, arilóxidos de dialquilaluminio, N,N-dialquilamidas de dialquilaluminio, N,N-dialquilamidas de di(trialquilsilil)aluminio, N,N-di(trialquilsilil)amidas de dialquilaluminio, dialcóxidos de alquilaluminio, di(N,N-dialquilamidas) de alquilaluminio, N,N-dialquilamidas de tri(alquil)sililaluminio, N,N-di(trialquilsilil)amidas de alquilaluminio, diarilóxidos de alquilaluminio, bis(amidas) μ -puenteadas de alquilaluminio, tales como 1-fenil-2-(fenil)amido μ -bis(difenilamida) de bis(etilaluminio), y/o alumoxanos; así como bases de Lewis, tales como compuestos orgánicos de éter, poliéter, amina, y poliamina. Muchos de los compuestos anteriores y su uso en polimerizaciones se describen en las patentes de EE.UU. 5.712.352 y 5.763.543, y en la solicitud de patente internacional WO 96/08520. Los ejemplos preferidos de los compuestos terciarios anteriores incluyen compuestos de trialquilaluminio, arilóxidos de dialquilaluminio, diarilóxidos de dialquilaluminio, amidas de dialquilaluminio, diamidas de dialquilaluminio, tri(hidrocarbilsilil)amidas de dialquilaluminio, bis(tri(hidrocarbilsilil)amidas) de alquilaluminio, alumoxanos, y alumoxanos modificados. Los compuestos terciarios altamente preferidos son alumoxanos, alumoxanos modificados, o compuestos que corresponden a la fórmula $R^e_2Al(OR^f)$ o $R^e_2Al(NR^g_2)$, en donde R^e es alquilo C_{1-20} , R^f es independientemente, en cada caso, arilo C_{6-20} , preferiblemente fenilo o 2,6-di-t-butil-4-metilfenilo, y R^g es alquilo C_{1-4} o tri(alquil C_{1-4})sililo, preferiblemente trimetilsililo. Los componentes terciarios más altamente preferidos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con tri(isobutilaluminio), 2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido de di(n-octil)aluminio, y N,N-bis(trimetilsilil)amida de di(2-metilpropil)aluminio.

Otro ejemplo de un componente terciario adecuado es una sal metálica de hidroxicarboxilato, la cual significa una sal de ácido mono-, di- o tri-carboxílico sustituido con hidroxilo, en donde la porción de metal es un derivado catiónico de un metal de Grupos 1-13 de la Tabla Periódica de los Elementos. Este compuesto se puede usar para mejorar la morfología del polímero especialmente en una polimerización en fase gaseosa. Los ejemplos no limitativos incluyen sales de ácido carboxílico saturadas, insaturadas, alifáticas, cíclicas aromáticas o saturadas, sustituidas en donde el ligando carboxilato tiene de uno a tres sustituyentes hidroxilo y de 1 a 24 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen hidroxiacetato, hidroxipropionato, hidroxibutirato, hidroxivalerato, hidroxipivalato, hidroxicaproato, hidroxicaprilato, hidroxihexanoato, hidroxipelargonato, hidroxidecanoato, hidroxioleato, hidroxioctoato, hidroxialmitato, hidroximiristato, hidroximargarato, hidroxistearato, hidroxiaracato e hidroxitercosanoato. Los ejemplos no limitativos de la porción de metal incluyen un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li y Na. Las sales metálicas preferidas son las sales de cinc.

En una realización, la sal metálica de hidroxicarboxilato se representa mediante la siguiente fórmula general:



en donde

M es un metal de los Grupos 1 a 16 y de las series lantánida y actínida, preferiblemente de los Grupos 1 a 7 y 12 a 16, más preferiblemente de los Grupos 3 a 7 y 12 a 14, aún más preferiblemente del Grupo 12, y lo más preferiblemente Zn;

Q es halógeno, hidrógeno, hidróxido, o un grupo alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano, sulfonato o siloxano de hasta 20 átomos de carbono sin contar hidrógeno;

R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, y opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, N,N-dihidrocarbilmamino, o halo,

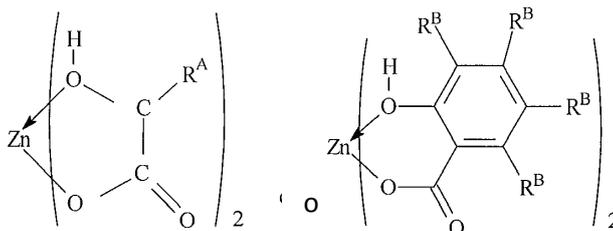
con la condición de que, en cada caso, R se sustituya con un grupo hidroxilo o N,N-dihidrocarbamilamino, preferiblemente con un grupo hidroxilo que se coordine con el metal, M por medio de sus electrones no compartidos.

x es un número entero de 0 a 3;

5 y es un número entero de 1 a 4;

En una realización preferida M es Zn, x es 0, e y es 2.

Los ejemplos preferidos de las sales de hidroxicarboxilato previamente mencionadas incluyen compuestos de las fórmulas:



10 en donde R^A y R^B son independientemente, en cada caso, hidrógeno, halógeno, o alquilo C₁₋₆.

Otros aditivos se pueden incorporar en las composiciones catalíticas o emplear simultáneamente en la reacción de polimerización con uno o más fines beneficiosos. Los ejemplos de aditivos conocidos en la técnica incluyen sales metálicas de ácidos grasos, tales como mono, di- y tri- estearatos, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio, cinc, calcio, titanio o magnesio. Los ejemplos de estos aditivos incluyen Estearato de Aluminio n°. 18, Estearato de Aluminio n°. 22, Estearato de Aluminio n°. 132 y Estearato de Aluminio EA calidad alimentaria, todos los cuales están disponibles en Chemtura Corp. El uso de estos aditivos en la composición catalítica se describe en la patente de EE.UU. 6.306.984.

15 Aditivos adicionales adecuados incluyen agentes antiestáticos, tales como aminas grasas, por ejemplo, estearilamina etoxilada AS 990, aditivo de cinc AS 990/2, una mezcla de estearilamina etoxilada y estearato de cinc, o AS 990/3, una mezcla de estearilamina etoxilada, estearato de cinc y 3, 5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo, disponible también de Chemtura Corp.

20 Los compuestos catalíticos y composiciones catalíticas descritos previamente, se pueden combinar con uno o más materiales de soporte o vehículos usando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como los descritos más adelante. Estos catalizadores soportados son particularmente útiles para las polimerizaciones en suspensión o en fase gaseosa. La composición catalítica o bien los componentes individuales de la misma pueden estar en una forma soportada, por ejemplo depositados en, puestos en contacto con, o incorporados dentro de un soporte o vehículo.

Los términos "soporte" o "vehículo" se usan indistintamente, y son cualquier material de soporte poroso, por ejemplo, óxidos, sulfuros, carburos y nitruros inorgánicos.

30 Los vehículos preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos metálicos del Grupo 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, carburo de silicio, nitruro de boro y mezclas de los mismos. También, se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte.

35 Se prefiere que el vehículo tenga una superficie específica en el intervalo de 10 a 700 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de 0, 1 a 4,0 cc/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 500 μm. Más preferiblemente, la superficie específica del vehículo está en el intervalo de 50 a 500 m²/g, un volumen de poro de 0, 5 a 3,5 cc/g, y un tamaño medio de partícula de 20 a 200 μm. Lo más preferiblemente, superficie específica del vehículo está en el intervalo de 100 to 400 m²/g, un volumen de poro de 0,8 a 3,0 cc/g y un tamaño medio de partícula de 20 a 100 μm. El tamaño medio de poro de un vehículo de la invención está típicamente en el intervalo de 1 a 100 nm,

40 preferiblemente de 5 a 50 nm, y lo más preferiblemente de 7,5 a 35 nm.

Ejemplos de composiciones catalíticas soportadas de la presente invención se describen en las patentes de EE.UU.: 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032 y 5.770.664; y en las solicitudes de patente internacional PCT publicadas WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297.

Ejemplos de técnicas para soportar composiciones catalíticas de tipo convencional que se pueden emplear también en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. 4.894.424, 4.376.062, 4.395.359, 4.379.759, 4.405.495, 4.540.758 y 5.096.869. Está contemplado que los compuestos catalíticos de la invención, se puedan depositar en el mismo soporte junto con un activador, o que el activador se pueda usar en una forma no soportada, o depositado en un soporte diferente a los compuestos catalíticos soportados de la invención, o cualquier combinación de los mismos. Un soporte altamente preferido es sílice tratado con un alumoxano, especialmente metilalumoxano, como para formar una mezcla física de dos compuestos.

Hay diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico o composición catalítica de polimerización adecuados para el uso en la presente invención. Por ejemplo, el compuesto catalítico de la invención puede contener un ligando unido a un polímero, como se describe en las patentes de EE.UU. 5.473.202 y 5.770.755. El soporte usado con la composición catalítica de la invención puede estar funcionalizado como se describe en la solicitud de patente europea publicada EP-A-802 203. Al menos un sustituyente o grupo saliente del catalizador puede ser seleccionado como se describe en la patente de EE.UU. 5.688.880. La composición catalítica soportada puede incluir un modificador de superficie, como se describe en la solicitud de patente internacional WO 96/11960.

Un método preferido para producir una composición catalítica soportada según la invención se describe en las solicitudes de patente internacional PCT publicadas WO 96/00245 y WO 96/00243. En este método preferido, el compuesto catalítico y los activadores se combinan en líquidos separados. Los líquidos pueden ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una disolución o suspensión con los compuestos catalíticos y/o el activador. En la realización más preferida, los líquidos son el mismo hidrocarburo alifático o aromático lineal o cíclico, lo más preferiblemente hexano o tolueno. Las mezclas o disoluciones de compuesto catalítico y activador se mezclan entre sí y opcionalmente se añaden a un soporte poroso o, alternativamente, el soporte poroso se añade a las mezclas respectivas. La composición soportada resultante se puede secar para retirar el diluyente, si se desea, o utilizar por separado o en combinación en una polimerización. De manera altamente deseable, el volumen total de la disolución del compuesto catalítico y la disolución del activador o las mezclas de las mismas es inferior a cinco veces el volumen de poro del soporte poroso, más preferiblemente inferior a cuatro veces, aún más preferiblemente inferior a tres veces; siendo los intervalos más preferidos de 1, 1 veces a 3, 5 veces el volumen de poro del soporte.

La composición catalítica de la presente invención también se puede secar mediante rociado usando técnicas descritas en la patente de EE.UU. 5.648.310, para producir un sólido en partículas poroso, que contiene opcionalmente agentes reforzantes estructurales, tales como ciertos compuestos de sílice o alúmina, especialmente de sílice ahumada. En estas composiciones la sílice actúa como un agente tixotrópico para la formación y calibrado de pequeñas gotas y así como un agente reforzante en las partículas secadas por rociado resultantes.

Los procedimientos para medir el volumen de poro total de un soporte poroso son bien conocidos en la técnica. El procedimiento preferido es la absorción de nitrógeno BET. Otro método adecuado bien conocido en la técnica se describe en Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Analytical Chemistry, (1956) 28, 332-334.

Está contemplado además por la invención que se puedan combinar otros catalizadores con los compuestos catalíticos de la invención. Se describen ejemplos de tales otros catalizadores en las patentes de EE.UU. 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, 5.719.241, 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031; y en la solicitud PCT publicada WO 96/23010. En particular, los compuestos que se pueden combinar con los complejos metálicos de la invención para producir mezclas de polímeros en una realización de la invención, incluyen compuestos metálicos de transición Ziegler-Natta convencionales, así como complejos de coordinación, incluyendo los complejos de metales de transición.

Los compuestos metálicos de transición Ziegler-Natta convencionales incluyen los bien conocidos compuestos soportados de dicloruro de magnesio, compuestos de vanadio, y catalizadores de cromo (también conocidos como "catalizadores de tipo Phillips"). Se analizan ejemplos de estos catalizadores en las patentes de EE.UU. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los complejos de metales de transición adecuados que se pueden usar en la presente invención incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos 3 a 8, preferiblemente del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, que contienen grupos ligando inertes y capaces de activarse por contacto con un co-catalizador.

Los compuestos catalíticos Ziegler-Natta adecuados incluyen derivados de alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro de los metales anteriores, especialmente titanio. Los compuestos preferidos de titanio incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, y mezclas de los mismos, preferiblemente soportados en un soporte inerte, usualmente $MgCl_2$. Se describen otros ejemplos en las patentes de EE.UU. n.ºs 4.302.565, 4.302.566, y 6.124.507, por ejemplo.

Ejemplos no limitativos de compuestos catalíticos de vanadio incluyen trihaluro de vanadilo, alcoxihaluros y alcóxidos

tales como $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$ en donde Bu es butilo y $VO(OC_2H_5)_3$; tetrahaluro de vanadio y alcoxihaluros de

vanadio tales como VCl_4 y $VCl_3(OBu)$; acetilacetatos y cloroacetilacetatos de vanadio y vanadilo tales como $V(AcAc)_3$ y $VOCl_2(AcAc)$ en donde (AcAc) es un acetilacetato.

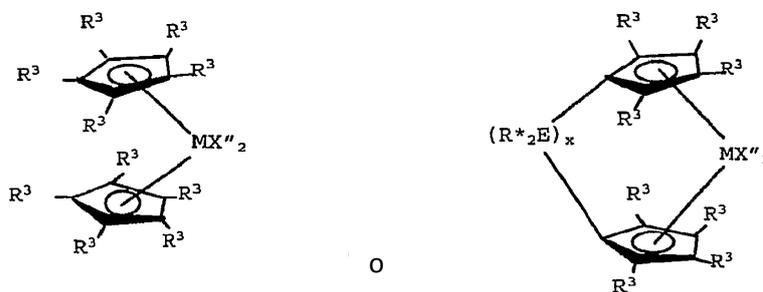
Los compuestos catalíticos de cromo de tipo convencional adecuados para el uso en la presente invención incluyen CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), 2-etil-hexanoato de cromo, y acetilacetato de cromo ($Cr(AcAc)_3$). Se describen ejemplos no limitativos en las patentes de EE.UU. n.ºs: 2.285.721, 3.242.099 y 3.231.550.

Se describen aún otros compuestos catalíticos de metales de transición de tipo convencional adecuados para el uso en la presente invención en las patentes de EE.UU. n.ºs. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723 y en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-416815 y EP-A-420436.

Los compuestos co-catalíticos para uso con los compuestos catalíticos de tipo convencional anteriores son típicamente derivados organometálicos de metales de los Grupos 1, 2, 12 o 13. Ejemplos no limitativos incluyen metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilcinc, tri-n-butilaluminio, diisobutiletillboro, dietilcadmio, di-n-butilcinc y tri-n-amilboro, y, en particular, compuestos de trialquilaluminio, tales como tri-hexilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio y triisobutilaluminio. Otros compuestos co-catalíticos adecuados incluyen mono-organohaluros e hidruros de metales del Grupo 13, y mono- o di-organohaluros e hidruros de metales del Grupo 13. Ejemplos no limitativos de tales compuestos co-catalíticos de tipo convencional incluyen bromuro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilboro, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilberilio, bromuro de etilcalcio, hidruro de di-isobutilaluminio, hidruro de metilcadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberilio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butilcinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de dibromoaluminio e hidruro de bromocadmio. Los compuestos co-catalíticos organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos en la técnica, y se puede encontrar un análisis más completo de estos compuestos en las patentes de EE.UU. 3.221.002 y 5.093.415.

Los complejos de coordinación de metales de transición adecuados incluyen compuestos catalíticos de metaloceno, que son compuestos de tipo sándwich medio y completo que tienen uno o más ligandos unidos por enlace π , que incluyen estructuras de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de función similar tal como pentadieno, ciclooctatetraendiilo e imidas. Los compuestos típicos se usan generalmente como complejos de coordinación que contienen uno o más ligandos capaces de unirse por enlace π a un átomo de metal de transición, usualmente, ligandos o restos derivados de ciclopentadienilo, en combinación con un metal de transición seleccionado del Grupo 3 a 8, preferiblemente 4, 5 o 6, o de las series lantánida y actínida de la Tabla Periódica de los Elementos. Se describen compuestos catalíticos de tipo metaloceno ilustrativos en, por ejemplo, las patentes de EE.UU.: 4.530.914, 4.871.705, 4.937.299, 5.017.714, 5.055.438, 5.096.867, 5.120.867, 5.124.418, 5.198.401, 5.210.352, 5.229.478, 5.264.405, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, 5.324.800, 5.347.025, 5.350.723, 5.384.299, 5.391.790, 5.391.789, 5.399.636, 5.408.017, 5.491.207, 5.455.366, 5.534.473, 5.539.124, 5.554.775, 5.621.126, 5.684.098, 5.693.730, 5.698.634, 5.710.297, 5.712.354, 5.714.427, 5.714.555, 5.728.641, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753 y 5.770.664; en las solicitudes de patente europea publicadas: EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, EP-A-0 485 822, EP-A-0 485 823, EP-A-0 743 324, EP-A-0 518 092; y en las solicitudes de patente internacional PCT publicadas: WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199, WO 94/01471, WO 96/20233, WO 97/15582, WO 97/19959, WO 97/46567, WO 98/01455, WO 98/06759 y WO 98/011144.

Los ejemplos preferidos de metalocenos usados en combinación con los complejos metálicos de la presente invención incluyen compuestos de las fórmulas:



en donde,

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

R^3 independientemente, en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo,

germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R^3 hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o grupos R^3 adyacentes forman entre sí un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando de este modo un sistema de anillos fusionados,

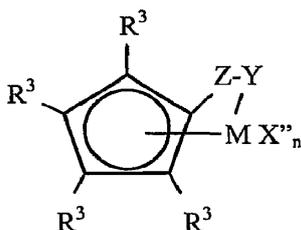
X" es independientemente, en cada caso, un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos X" forman entre sí un grupo ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, o juntos son un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos distintos del hidrógeno que forma un complejo π con M, con lo cual M está en el estado de oxidación formal +2,

5 R* es independientemente, en cada caso, alquilo C₁₋₄ o fenilo,

E es independientemente en cada caso, carbono o silicio, y

x es un número entero de 1 a 8.

Los ejemplos adicionales de complejos de coordinación usados en combinación con los complejos metálicos de la presente invención son los de la fórmula:



10

en donde,

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

R³ independientemente, en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo,

15 germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R³ hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o

grupos R³ adyacentes forman entre sí un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiílo, siladiílo o germadiílo) formando de este modo un sistema de anillos fusionados,

20 cada X" es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbamilamino o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos X" forman entre sí un dieno conjugado C₅₋₃₀ neutro o un derivado divalente del mismo;;

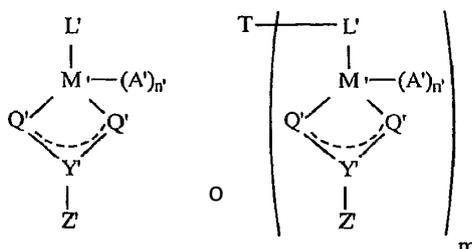
Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-;

Z es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, o GeR*₂, en donde R* es como se definió previamente, y

25 n es un número entero de 1 a 3.

Los tipos anteriores de complejos de coordinación se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.703.187, 5.965.756, 6.150.297, 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401 y 5.723.398, en las solicitudes de patente internacional PCT publicadas WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO02/02577, WO 02/38628; las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-578838, EP-A-638595, EP-A-513380 y EP-A-816372.

Los complejos metálicos de coordinación adecuados adicionales usados en combinación con los complejos metálicos en el procedimiento de la presente invención son complejos de un metal de transición, un ligando unido por enlace sustituido o insustituido, y uno o más restos heteroalilo, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 5.527.752 y 5.747.406, y en la solicitud de patente europea EP-A-735,057. Preferiblemente, estos compuestos catalíticos se representan por una de las siguientes fórmulas:



35

en donde M' es un metal de los Grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente titanio, circonio o hafnio, lo más preferiblemente circonio o hafnio;

5 L' es un ligando unido por enlace π sustituido o insustituido coordinado a M' y, cuando T está presente, unido a T, preferiblemente L' es un ligando cicloalcadienilo, opcionalmente con uno o más grupos sustituyentes hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o derivados de anillos fusionados del mismo, por ejemplo, un ligando ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo;

cada Q' e selecciona independientemente del grupo que consiste en -O-, -NR', -CR'₂- y -S-, preferiblemente oxígeno;

Y' es C o bien S, preferiblemente carbono;

10 Z' se selecciona del grupo que consiste en -OR', -NR'₂, -CR'₃, -SR', -SiR'₃, -PR'₂-H, y grupos arilo sustituidos o insustituidos, con la condición de que cuando Q sea -NR' entonces Z se selecciona del grupo que consiste en: -OR', -NR'₂, -SR', -SiR'₃, -PR'₂ y -H, preferiblemente Z se selecciona del grupo que consiste en -OR', -CR'₃ y -NR'₂;

n' es 1 o 2, preferiblemente 1;

15 A' es un grupo aniónico univalente cuando n es 2 o A' es un grupo aniónico divalente cuando n es 1, preferiblemente A' es un carbamato, hidroxycarboxilato, u otro resto heteroalilo descrito por la combinación de Q', Y' y Z'.

20 cada R' es independientemente un grupo que contiene carbono, silicio, nitrógeno, oxígeno y/o fósforo, y uno o más grupos R' también pueden estar unidos al sustituyente L', preferiblemente R' es un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo;

T es un grupo formador de puente seleccionado del grupo que consiste en grupos alquileo y arileno que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más carbonos o heteroátomos, germanio, silicio y alquilfosfina; y

25 m es 2 a 7, preferiblemente 2 a 6, lo más preferiblemente 2 o 3.

En las fórmulas anteriores, el sustituyente soportador formado por Q', Y' y Z' es un ligando polidentado no cargado que ejerce efectos electrónicos debido a su alta polarizabilidad, similar al ligando ciclopentadienilo. En las realizaciones más preferidas de esta invención, se emplean los carbamatos disustituidos y los hidroxycarboxilatos. Ejemplos no limitativos de estos compuestos catalíticos incluyen tris (dietilcarbamato) de indenilcirconio, tris (trimetilacetato) de indenilcirconio, tris (p-toluato) de indenilcirconio, tris (benzoato) de indenilcirconio, tris (trimetilacetato) de (1-metilindenil) circonio, tris (dietilcarbamato) de (2-metilindenil) circonio, tris (trimetilacetato) de (metilciclopentadienil) circonio, tris (trimetilacetato) de ciclopentadienilcirconio, tris (trimetilacetato) de tetrahidroindenilcirconio, y tris (benzoato) de (pentametil-ciclopentadienil) circonio. Los ejemplos preferidos son el tris (dietilcarbamato) de indenilcirconio, tris (trimetilacetato) de indenilcirconio, y tris (trimetilacetato) de (metilciclopentadienil) circonio.

30

35

En otra realización de la invención, los compuestos catalíticos adicionales son los complejos de ligandos heterocíclicos que contienen nitrógeno, basados en ligandos bidentados que contienen restos de piridina o quinolina, tales como los descritos en las solicitudes de patente internacional WO 96/33202, WO 99/01481, WO 98/42664 y en la patente de EE.UU. 5.637.660.

40 Está dentro del alcance de esta invención, en una realización, que complejos catalíticos de compuestos de Ni²⁺ y Pd²⁺ descritos en los artículos de Johnson, et al., "New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", J.A.C.S. (1995) 117, 6414-6415 y Johnson, et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J.A.C.S., (1996) 118, 267-268, y la solicitud de patente internacional WO 96/23010, se pueden combinar con los presentes complejos metálicos para su uso en el procedimiento de la invención. Estos complejos pueden ser bien aductos de dialquiléter, o bien productos de reacción alquilados de los complejos de dihaluro descritos que pueden ser activados a un estado catiónico por los co-catalizadores de tipo convencional o los activadores de esta invención descritos más adelante.

45

Los compuestos catalíticos adecuados adicionales para usar en las composiciones catalíticas mixtas anteriores son ligandos basados en diimina que contienen compuestos de metales del Grupo 8 a 10, descritos en las solicitudes de patente internacional PCT publicadas WO 96/23010 y WO 97/48735 y Gibson, et al., Chem. Comm., (1998) 849-850.

50

Otros catalizadores son los imidocomplejos de metales del Grupo 5 y 6 descritos en la solicitud de patente europea EP-A-0 816 384 y en la patente de EE.UU. 5.851.945. Además, los catalizadores incluyen compuestos del Grupo 4 de bis (arilamido) con puente descritos por D. H. McConville, et al., Organometallics (1995) 14, 5478-5480. Otros catalizadores se describen como bis (ligandos de nitrógeno hidroxiaromáticos) en la patente de EE.UU. 5.852.146.

Otros catalizadores de tipo metaloceno que contienen uno o más átomos del Grupo 15 incluyen los descritos en la solicitud de patente internacional WO 98/46651. Otros catalizadores más de tipo metaloceno incluyen los catalizadores multinucleares descritos en la solicitud de patente internacional WO 99/20665.

5 Está contemplado en algunas realizaciones que los compuestos catalíticos empleados en adición a los de la invención descritos anteriormente puedan estar sustituidos asimétricamente en términos de sustituyentes adicionales o tipos de sustituyentes, y/o no equilibrados en términos del número de sustituyentes adicionales en los grupos ligando unidos por enlace π . También está contemplado que tales catalizadores adicionales puedan incluir sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos) y mezclas de los mismos, o pueden ser quirales y/o compuestos catalíticos puenteados.

10 En una realización de la invención, una o más olefinas, preferiblemente una o más olefinas C^{2-30} , preferiblemente etileno y/o propileno, se polimerizan en presencia de la composición catalítica antes de la polimerización principal. La prepolimerización se puede llevar a cabo de manera discontinua o de manera continua en fase gaseosa, disolución o suspensión, incluyendo a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero olefínico o combinación y/o en presencia de cualquier agente controlador del peso molecular tal como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las patentes de EE.UU. 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578, la solicitud de patente europea publicada EP-A-279863, y la solicitud de patente internacional PCT publicada WO 97/44371. Una composición catalítica prepolimerizada para los fines de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas es preferiblemente un sistema catalítico soportado.

20 El método para preparar la composición catalítica implica generalmente la combinación, contacto y/o mezcla de los respectivos componentes catalíticos, opcionalmente en presencia del monómero o monómeros a ser polimerizados. Idealmente, la puesta en contacto se realiza bajo condiciones inertes o bajo condiciones de polimerización a una temperatura en el intervalo de 0 a 200°C, más preferiblemente de 15 a 190°C, y preferiblemente a presiones desde la ambiente (600 kPa) hasta 7 MP (1.000 psig). La puesta en contacto se realiza deseablemente en una atmósfera gaseosa inerte, tal como nitrógeno, aunque, también está contemplado que la combinación se pueda realizar en presencia de una o más olefinas, disolventes e hidrógeno.

25 Las técnicas y equipo de mezclado contemplados para el uso en el método de la invención son bien conocidos. Las técnicas de mezclado pueden implicar cualquier medio mecánico de mezcla, por ejemplo, agitación, remoción, volteo y rotación. Otra técnica contemplada implica el uso de fluidización, por ejemplo, en un recipiente reactor de lecho fluidizado donde los gases en circulación proporcionan la mezcla.

30 Para composiciones catalíticas soportadas, la composición catalítica está sustancialmente seca y/o fluye libremente. En una realización preferida, los diversos componentes se ponen en contacto en un mezclador rotatorio, mezclador de volteo, o en un procedimiento de mezcla de lecho fluidizado, en una atmósfera de nitrógeno, y cualquier diluyente líquido es retirado posteriormente.

35 Los procedimientos de polimerización por adición adecuados en los que las presentes composiciones catalíticas se pueden emplear incluyen disolución, fase gaseosa, fase de suspensión, alta presión, o combinaciones de los mismos. Es particularmente preferida una polimerización en disolución o suspensión de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno, 4-metil-1-penteno o propileno. La invención es particularmente muy adecuada para procedimientos en los que se homopolimeriza propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno, se copolimerizan etileno y propileno, o se copolimeriza etileno, propileno o una mezcla de los mismos con uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1-octeno, 4-metil-1-penteno, etiliden-norborneno, 2, 4-hexadieno y 1-buteno. Los homopolímeros de 1-buteno y 4-metil-1-penteno y copolímeros de los mismos, especialmente con etileno o propileno son, deseablemente, altamente isotácticos.

45 Otros monómeros útiles en el procedimiento de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros no limitativos útiles en la invención incluyen norborneno, isobutileno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, isopreno, 1-penteno, dicitopentadieno y ciclopenteno.

50 Típicamente, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo, donde en una parte del ciclo de un sistema reactor, una corriente gaseosa circulante, conocida además como corriente de reciclado o medio fluidizante, es calentada en el reactor por el calor de polimerización. Este calor es retirado de la composición de reciclado en otra parte del ciclo por un sistema de enfriamiento externo al reactor. En general, en un procedimiento de lecho fluidizado gaseoso para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros es recirculada de manera continua a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones reactivas. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de vuelta al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Se describen ejemplos de tales procedimientos en las patentes de EE.UU. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228.

La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 700 kPa (100 psig) a 3.500 kPa (500 psig), preferiblemente en el intervalo de 1.400 kPa (200 psig) a 2.800 kPa (400 psig), más preferiblemente en el intervalo de 1.700 kPa (250 psig) a 2.400 kPa (350 psig). La temperatura del reactor en el procedimiento en fase gaseosa puede variar de 30 a 120°C, preferiblemente de 60 a 115°C, más preferiblemente de 70 a 110°C, y lo más preferiblemente de 70 a 95°C.

Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de 100 kPa a 5 MPa, y temperaturas en el intervalo de 0 a 120°C. En una polimerización en suspensión, una suspensión de polímero sólido, en partículas, se forma en un diluyente de polimerización líquido al que se añaden monómeros y a menudo hidrógeno junto con catalizador. El diluyente es intermitente o continuamente retirado del reactor, donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan al reactor. El diluyente líquido empleado debe permanecer líquido bajo las condiciones de polimerización, y ser relativamente inerte. Los diluyentes preferidos son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, preferiblemente se emplea propano, n-butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, ciclohexano o una mezcla de los mismos. Se describen ejemplos de procedimientos de polimerización en suspensión adecuados para usar en la presente invención en las patentes de EE.UU. 3.248.179 y 4.613.484.

Se describen ejemplos de procedimientos en disolución que se emplean adecuadamente con las composiciones catalíticas de la presente invención en las patentes de EE.UU. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555. De manera altamente preferible, el procedimiento en disolución es una polimerización de etileno o una copolimerización de etileno/propileno operada de una manera continua o semicontinua con alta conversión de etileno, preferiblemente superior a 98 por ciento, más preferiblemente superior a 99, 5 por ciento de conversión de etileno. Las temperaturas típicas para polimerizaciones en disolución son de 70 a 200°C, más preferiblemente de 100 a 150°C.

Con independencia de las condiciones del procedimiento empleadas (fase gaseosa, suspensión o fase de disolución), para lograr los beneficios de la presente invención, la presente polimerización se realiza deseablemente a una temperatura superior o igual a 100°C, más preferiblemente superior o igual a 110°C, y lo más preferiblemente superior o igual a 115°C.

Propiedades de los polímeros

Los polímeros producidos por el procedimiento de la invención se pueden usar en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos por el procedimiento de la invención incluyen copolímeros de etileno/a-olefina, copolímeros de etileno/propileno y terpolímeros de etileno/propileno/dieno. Son polímeros especialmente preferidos los interpolímeros de propileno/etileno o propileno/etileno/dieno que contienen 65 por ciento o más, preferiblemente 85 por ciento o más de propileno polimerizado y segmentos de propileno sustancialmente isotácticos.

Los homopolímeros de etileno y los copolímeros de alto contenido en etileno formados por el presente procedimiento tienen preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,85 g/cc a 0,97 g/cc, más preferiblemente en el intervalo de 0,86 g/cc a 0,92 g/cc. Deseablemente, tienen adicionalmente un índice de fluidez (I₂) determinado según ASTM D-1238, Condición E, de 1 a 100 dg/min, preferiblemente de 2 a 10 dg/min. Los copolímeros de propileno/etileno preparados según el presente procedimiento tienen deseablemente un ΔH_f (j/g) de 25 a 55, preferiblemente de 29-52. De manera altamente deseable, los polímeros preparados según la presente invención son copolímeros de propileno/etileno que contienen de 85 a 95 por ciento, preferiblemente de 87 a 93 por ciento de propileno polimerizado, una densidad de 0,860 a 0,885, y una velocidad de flujo en masa fundida (MFR) determinada según ASTM D-1238, Condición L, de 0,1 a 500, preferiblemente de 1,0 a 100. Típicamente, los polímeros producidos por el procedimiento de la invención tienen una distribución de pesos moleculares o índice de polidispersidad (Mw/Mn o PDI) de 2,0 a 15,0, preferiblemente de 2,0 a 10,0.

“Polidispersidad ancha”, “distribución de pesos moleculares ancha”, “MWD ancha” y expresiones similares significan un PDI superior o igual a 3,0, preferiblemente de 3,0 a 8,0. Los polímeros para usar en aplicaciones de fibra y revestimiento por extrusión tienen típicamente una polidispersidad relativamente ancha. Los catalizadores que comprenden un complejo según la presente fórmula están especialmente adaptados para preparar tales interpolímeros de propileno/etileno que tienen una distribución de pesos moleculares ancha para este uso final.

“Polidispersidad estrecha”, “distribución de pesos moleculares estrecha”, “MWD estrecha” y expresiones similares significan un PDI inferior a 3,0, preferiblemente de 2,0 a 2,7. Los polímeros para usar en aplicaciones adhesivas tienen preferiblemente una polidispersidad más estrecha. Los catalizadores que comprenden un complejo según la presente invención están especialmente adaptados para preparar tales interpolímeros de propileno/etileno que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha para este uso final.

Una técnica adecuada para determinar la distribución de pesos moleculares de los polímeros es la cromatografía de permeación en gel (GPC) usando una unidad cromatográfica de alta temperatura PL-GPC-220 de Polymer Laboratories provista de cuatro columnas de lecho mixto lineales (Polymer Laboratories (tamaño de partícula de 20 μm)). La temperatura del horno se fija en 160°C, con la zona caliente del automuestreador a 160°C y la zona cálida a 145°C. El disolvente es 1, 2, 4-triclorobenceno, que contiene 200 ppm de 2, 6-di-t-butil-4-metilfenol. El caudal es de

1, 0 mililitros/minuto y el tamaño de inyección es de 100 microlitros. Se preparan disoluciones de aproximadamente 0,2 por ciento de las muestras para inyección, disolviendo la muestra en 1, 2, 4-triclorobenceno purgado con nitrógeno que contiene 200 ppm de 2, 6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160°C con agitación suave.

5 El peso molecular se determina usando diez patrones de poliestireno de distribuciones de pesos moleculares estrechas (de Polymer Laboratories, EasiCal PS1, que varían de 580 a 7.500.000 g/mol) conjuntamente con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polipropileno equivalentes se determinan usando coeficientes de Mark-Houwink apropiados para polipropileno (J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984)) y poliestireno (Macromolecules, 4, 507 (1971)) en la ecuación de Mark-Houwink: $\{N\} = KMa$,

donde $K_{pp} = 1,90 \times 10^{-4}$, $a_{pp} = 0,725$ y $K_{ps} = 1,26 \times 10^{-4}$, $a_{ps} = 0,702$.

10 Una técnica adecuada para medir las propiedades térmicas de los polímeros es por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los principios generales de las medidas por DSC y las aplicaciones de la DSC para estudiar polímeros cristalinos se describen en textos habituales, tales como E. A. Turi, ed., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, (1981). Una técnica adecuada para realizar análisis DSC es usando el dispositivo DSC modelo Q1000 de TA Instruments, Inc. Para calibrar el instrumento, en primer lugar se obtiene una línea de base ejecutando la DSC de -90°C a 290°C sin ninguna muestra en el recipiente de aluminio para DSC. A 15 continuación, se analizan 7 gramos de una muestra de indio de nueva aportación calentando la muestra hasta 180°C, enfriando la muestra hasta 140°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, seguido de mantener la muestra isotérmicamente a 140°C durante 1 minuto, seguido de calentar la muestra de 140°C a 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio se 20 determinan y se comprueba que estén 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 el agua desionizada enfriando una pequeña gota de muestra de nueva aportación en el recipiente para DSC de 25°C a -30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. La muestra es retenida a -30°C durante 2 minutos y calentada hasta 30°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El comienzo de la fusión se determina y se comprueba que esté dentro de 0,5°C desde 0°C. 25

Las muestras se preparan prensando el polímero hasta formar una fina película a una temperatura de 190°C. Se pesan aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra de película y se colocan en el recipiente de DSC. La tapa se ajusta sobre el recipiente para asegurar una atmósfera cerrada. El recipiente con la muestra se coloca en la celda DSC y luego se calienta a una velocidad de aproximadamente 100°C/min hasta una temperatura de aproximadamente 30°C 30 por encima de la temperatura de fusión. La muestra se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 3 minutos, después se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta -40°C, y se mantiene a esa temperatura durante 3 minutos. A continuación, la muestra se calienta de nuevo a una velocidad de 10°C/min hasta que la fusión es completa. Las curvas de entalpía resultantes se analizan en cuanto a temperatura de fusión pico, temperaturas de cristalización de comienzo y pico, calor de fusión y calor de cristalización.

35 Los presentes interpolímeros de propileno con etileno y opcionalmente α -olefinas C_{4-20} tienen un punto de fusión relativamente ancho, como es evidente de la curva de calentamiento DSC. Se cree que esto puede ser debido a la distribución única de secuencias poliméricas de etileno dentro de las cadenas del polímero. Como consecuencia del hecho anterior, los resultados del punto de fusión, T_m , no se reportan generalmente en la presente memoria ni se utilizan en la descripción de las propiedades del polímero. La cristalinidad se determina en base a medidas de ΔH_f , 40 siendo el tanto por ciento de cristalinidad determinado por la fórmula: $\Delta H_f/165(j/g) \times 100$. En general, se observa un pico de fusión relativamente estrecho para interpolímeros de propileno/etileno preparados usando un catalizador de metaloceno, mientras que los polímeros según la presente invención poseen una curva de punto de fusión relativamente ancha. Se ha encontrado que los polímeros que tienen un punto de fusión ensanchado son sumamente útiles en aplicaciones que requieren una combinación de elasticidad y rendimiento a alta temperatura, 45 tales como fibras elastoméricas o adhesivos, por ejemplo.

Una característica en la curva DSC de los polímeros de propileno/etileno que poseen un punto de fusión relativamente ancho es que la T_{me} , la temperatura a la que termina la fusión, sigue siendo esencialmente la misma, y la T_{max} , la temperatura de fusión pico, disminuye conforme aumenta la cantidad de etileno en el copolímero. Una característica adicional de estos polímeros es que la asimetría de la curva TREF es generalmente superior a -1,60, 50 más preferiblemente superior a -1,00.

La determinación de la distribución de longitudes de las secuencias cristalizables en un copolímero se puede medir mediante la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF), como describen L. Wild, et al., Journal of Polymer Science: Polymer. Physics Ed., 20, 441 (1982), Hazlitt, Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp., 45, 25 (1990), y en otras partes. Una versión de esta técnica, el fraccionamiento analítico por 55 elución con aumento de la temperatura (ATREF), no se ocupa del aislamiento real de las fracciones, sino que determina de manera más precisa la distribución de pesos de las fracciones, y es especialmente adecuada para usar con tamaños de muestra pequeños.

Aunque la TREF y la ATREF se aplicaron originalmente al análisis de copolímeros de etileno y α -olefinas superiores, también se pueden adaptar para el análisis de copolímeros de propileno con etileno (α -olefinas superiores). El

análisis de copolímeros de propileno puede requerir el uso de temperaturas más elevadas para la disolución y cristalización de polipropileno isotáctico puro, pero la mayor parte de los productos de copolimerización de interés eluyen a temperaturas similares a las observadas para copolímeros de etileno. La siguiente tabla resume las condiciones usadas para el análisis de los copolímeros de propileno/etileno.

Parámetro	Explicación
Tipo y tamaño de columna	Acero inoxidable con 1,5 cc de volumen intersticial
Detector de masa	Detector de infrarrojo de haz simple a 2.920 cm ⁻¹
Temperatura de inyección	150°C
Dispositivo de control de la temperatura	Horno de GC
Disolvente	1, 2, 4-triclorobenceno
Concentración	0,1 a 0,3 por ciento (peso/peso)
Velocidad de enfriamiento 1	140°C a 120°C @ -6,0°C/min.
Velocidad de enfriamiento 2	120°C a 44,5 °C @ -0,1°C/min.
Velocidad de enfriamiento 3	44,5°C a 20°C @ -0,3°C/min.
Velocidad de calentamiento	20°C a 140°C @ 1,8°C/min.
Velocidad de adquisición de resultados	12 / min.

5

Los resultados obtenidos a partir del análisis TREF o ATREF se expresan como una representación gráfica normalizada de fracción de peso del polímero en función de la temperatura de elución. El mecanismo de separación es análogo al de los copolímeros de etileno, por lo que el contenido en moles del componente cristizable (etileno) es el principal factor que determina la temperatura de elución. En el caso de los copolímeros de propileno, el contenido en moles de las unidades de propileno isotáctico determina principalmente la temperatura de elución.

10

La curva TREF o ATREF de un copolímero de propileno/etileno homogéneo catalizado por metaloceno se caracteriza por un efecto de cola gradual a temperaturas de elución más bajas, comparado con la agudeza o pendiente de la curva a temperaturas de elución más elevadas. Un dato estadístico que refleja este tipo de sesgo es la asimetría. El índice de asimetría, S_{ix} , determinado mediante la siguiente fórmula, se puede emplear como medida de esta asimetría.

15

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

20

El valor T_{max} se define como la temperatura de la fracción de peso más grande que eluye entre 50 y 90°C en la curva TREF. T_i y w_i son la temperatura de elución y la fracción de peso, respectivamente, de una fracción i -ésima arbitraria en la distribución TREF. Las distribuciones se normalizan (la suma de las w_i es igual al 100 por ciento) con respecto al área total de la curva que eluye por encima de 30°C. Por tanto, el índice refleja únicamente las propiedades del polímero cristalizado, y cualquier influencia debida a polímero no cristalizado (polímero aún en disolución a o por debajo de 30°C) es omitida del cálculo.

Los polímeros según la invención que tienen un punto de fusión relativamente ancho en la curva DSC, se caracterizan deseablemente por un índice de asimetría superior a -1,6, más preferiblemente superior a -1,2.

La tacticidad del polímero, el contenido de propileno, los regio-errores y otras propiedades se determinan mediante técnicas de NMR habituales. Las tacticidades (mm) o (rr) se calculan en base a meso- o regio-triadas, y se pueden expresar como relaciones inferiores a 1 o como porcentajes. La isotacticidad del propileno al nivel de triada (mm) se determina a partir de las integrales de la triada mm (22,70-21,28 ppm), la triada mr (21,28-20,67 ppm) y la

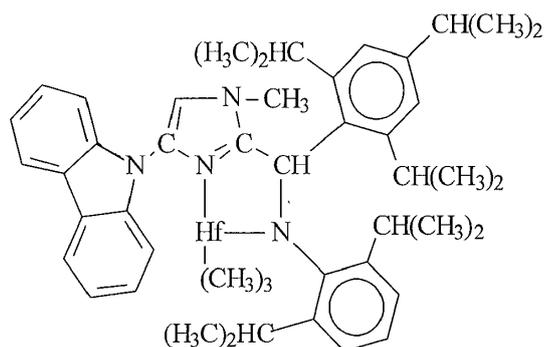
25

5 triada rr (20,67-19,74). La isotacticidad mm se determina dividiendo la intensidad de la triada mm por la suma de las triadas mm, mr y rr. Para interpolímeros que contienen etileno, la región mr se corrige restando la integral del pico 37,5-39 ppm. Para copolímeros con otros monómeros que producen picos en las regiones de las triadas mm, mw y rr, las integrales para estas regiones se corrigen de manera similar, restando la intensidad del pico interferente usando técnicas de NMR habituales, una vez que los picos hayan sido identificados. Esto se puede lograr, por ejemplo, mediante el análisis de una serie de copolímeros de diversos niveles de incorporación de monómero, mediante asignaciones de la bibliografía, mediante etiquetado isotópico, u otros medios que son conocidos en la técnica.

Ejemplos

10 La invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos, que no se deben de considerar como limitativos de la presente invención. El experto en la técnica apreciará que la invención descrita en la presente memoria, puede ser practicada en ausencia de cualquier componente que no haya sido descrito específicamente. La expresión "durante toda la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25°C, y la expresión "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla obtenida en el comercio, de hidrocarburos alifáticos C₆₋₉ disponible bajo la designación comercial Isopar E®, de Exxon Mobil Chemicals Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto en la presente memoria no sea conforme a la representación estructural del mismo, la representación estructural prevalecerá. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de cribado, se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados fueron de calidad HPLC y se secaron antes de usar.

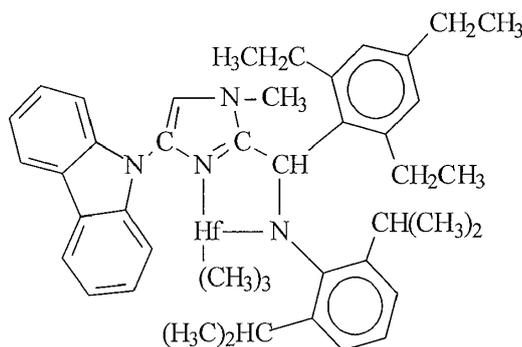
Ejemplo 1 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il]metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(metil)-hafnio,



25 Bajo una atmósfera de N₂, se carga un matraz de vidrio con 2,35 mmol de 2-(1)N-metil imidazolmetanamina-N-[2,6-(diisopropil)fenil]-α-[2,4,6-(trisopropil)fenil]-4-(N-carbazol) y se añaden 60 mL de tolueno. A esta disolución se añaden 2,35 mmol de *n*-BuLi (disolución de 2,03 M en ciclohexano) gota a gota mediante jeringuilla y la disolución se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. A esta disolución se añaden 2,35 mmol de HfCl₄ sólido en una parte. La mezcla se calienta gradualmente a 105°C durante 30 minutos, y a continuación, se mantiene a esta temperatura durante 90 minutos. Tras enfriar, se añaden 7,2 mmol de MeMgBr (3,1 equivalentes, disolución de 3,0 M en éter dietílico) gota a gota mediante jeringuilla y la mezcla resultante se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Los componentes volátiles se retiran de la mezcla de reacción a vacío durante toda la noche. El residuo se agita en 50 mL de tolueno durante 1 hora y luego se filtra a través de una frita de vidrio de porosidad media. Los sólidos se tratan con 50 mL adicionales de tolueno, se filtran, y se retiran a vacío los componentes volátiles de los extractos de tolueno. Los sólidos resultantes se agitan en 20 mL de pentano, se deja que se asienten, y luego se separan del sobrenadante por decantación. El material blanquecino se seca a vacío para proporcionar 1,05 g de la especie trialquilada, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il]metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(metil)-hafnio en un rendimiento de 51 por ciento.

40 ¹H NMR (500 MHz, 25°C, C₆D₆): δ 0,24 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,53 (s, 9H), 0,92 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,07 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,20 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,21 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,31 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,41 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,42 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,57 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,30 (s, 3H), 2,74 (septete, J = 7 Hz, 1H), 2,94 (septete, J = 7 Hz, 1H), 3,61 (septete, J = 7 Hz, 1H), 3,67 (septete, J = 7 Hz, 1H), 3,99 (septete, J = 7 Hz, 1H), 5,58 (s, 1H), 6,31 (s, 1H), 6,95 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,09-7,34 (multipletes, 7H), 7,53 (td, J = 7, 1 Hz, 1H), 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H), 8,04 (aparente t, J = 8 Hz, 2H).

Ejemplo 2: [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il]metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(metil)-hafnio,



5 Bajo una atmósfera de N₂, se carga un matraz de vidrio con 3,02 mmol de 2-(1)N-metil imidazolmetanamina-N-[2,6-(diisopropil)fenil]-α-[2,4,6-(trisopropil)fenil]-4-(N-carbazol) y se añaden 75 mL de tolueno. A esta disolución se añaden 3,05 mmol de n-BuLi (disolución de 2,03 M en ciclohexano) gota a gota mediante jeringuilla y la disolución se agita a temperatura ambiente durante toda la noche. A esta disolución se añaden 3,02 mmol de HfCl₄ sólido en una porción. La mezcla se calienta gradualmente a 105°C durante 30 minutos, y a continuación, se mantiene a esta temperatura durante 2,5 horas. Tras enfriar, se añaden 10,2 mmol de MeMgBr (3,4 equivalentes, disolución de 3,0 M en éter dietílico) gota a gota mediante jeringuilla y la mezcla resultante se agita durante 40 minutos a temperatura ambiente. Los componentes volátiles se retiran de la mezcla de reacción a vacío durante toda la noche. El residuo se agita en 50 mL de tolueno durante 30 minutos y luego se filtra a través de una frita de vidrio de porosidad media. Los sólidos se tratan con 50 mL adicionales de tolueno, se filtran, y se retiran a vacío durante la noche los componentes volátiles de los extractos combinados de tolueno. Los sólidos resultantes se agitan en 15 mL de pentano, se deja que se asienten, y luego se separan del sobrenadante por decantación. Después de lavar dos veces con 15-20 mL adicionales de pentano, el sólido de color carne se seca a vacío para proporcionar 1,52 g de la especie trialquilada con un rendimiento de 61,5 por ciento.

10 ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ 0,28 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,29 (s, 9H), 0,84 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,15 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,30 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,31 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,45 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,47 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,07 (m, 1H), 2,25 (s, 3H), 2,30 (m, 2H), 2,46 (aparente q, J = 8 Hz, 2H), 3,48 (septete, J = 7 Hz, 1H), 3,52 (m, 1H), 3,75 (septete, J = 7 Hz, 1H), 5,69 (s, 1H), 6,20 (s, 1H), 6,68 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,01 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,02-7,40 (multipletes, 7H), 7,45 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,53 (aparente t, J = 7 Hz, 1H), 8,05 (aparente t, J = 7 Hz, 1H).

Preparación del Soporte de Catalizador

25 Una disolución de MAO (metilaluminoxano; Akzo Nobel) se añade a la sílice precalcificada con un tamaño medio de partícula de 25 µm (757, disponible de Ineos, Inc.) seguido de aislamiento y secado, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. 2004/0220051(A1). La temperatura de calcinación es de 200°C y el porcentaje de MAO en el soporte después de la preparación es de aproximadamente 35 por ciento (6,0 µmol Al/g).

Homopolimerizaciones de propileno en reactor discontinuo

30 Las polimerizaciones se llevan a cabo en un reactor autoclave de acero inoxidable de 3,8 L agitado y controlado por ordenador. El control de la temperatura se mantiene calentando o enfriando una camisa del reactor integrada con circulación de agua. La parte superior del reactor se abre después de cada de pasada de manera que se puedan retirar los contenidos después de purgar los componentes volátiles. Todos los componentes químicos usados para la polimerización o preparación de catalizador, se hacen pasar a través de columnas de purificación para retirar las impurezas. Se hacen pasar propileno y disolventes a través de 2 columnas, conteniendo la primera alúmina, y conteniendo la segunda un reactante purificador (Q5™ disponible de Engelhard Corporation). Se hacen pasar gases nitrógeno e hidrógeno a través de una única columna que contiene reactante Q5™.

35 Tras acoplar la cabeza del reactor a la parte inferior, el reactor se purga con nitrógeno mientras se calienta a 140°C y luego mientras se enfría a aproximadamente 30°C. Después, el reactor se llena con una disolución de 3-5 por ciento en peso de trietilaluminio en isooctano y se agita durante 45 minutos. Posteriormente, esta disolución depuradora se descarga a un depósito de recuperación y el reactor se llena con 1.370 g de propileno. La cantidad deseada de hidrógeno, típicamente de 2.337 cm³ (0°C; 0,1 MPa), se añade usando un medidor de flujo Brooks y el reactor se lleva a 62°C. El catalizador se inyecta como una suspensión en petróleo o hidrocarburo ligero y el inyector se lava con isocianato tres veces para asegurar un completo suministro. Después de la inyección, la temperatura del reactor se eleva a 67°C durante 5 minutos, o se mantiene a 67°C a través de enfriamiento en el caso de grandes exotermos. Después de un tiempo de ensayo de 1 hora, el reactor se enfría a temperatura ambiente, se purga, y a continuación se retira la cabeza y se vacía de contenido. Los pesos moleculares se miden después de secar durante la noche, o a peso constante, en una campana extractora ventilada.

45 La suspensión catalítica se prepara premezclando las cantidades deseadas de una disolución madre de complejo metálico en tolueno (0,01 o 0,005 M) y el soporte catalítico sólido en 5 mL de isooctano durante 30 minutos,

proporcionando una relación en moles Al/Hf de 200 y 120. Todas las manipulaciones se llevan a cabo en una caja de guantes en atmósfera inerte. Después de la preparación, la suspensión catalítica se carga en el inyector del reactor desde un vial tapado con tabiques usando una aguja integrada, y luego se inyecta en el reactor. Los resultados se muestran en las tablas 1-2.

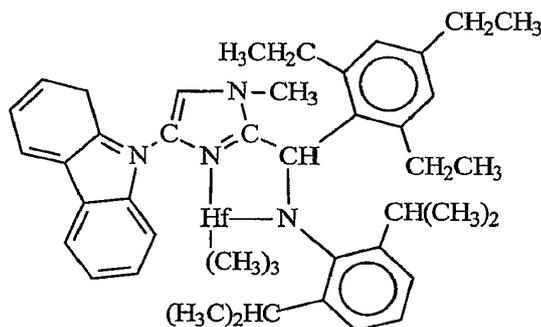
5 Tabla 1 (200:1 Al:Hf)

Ensayo	Complejo (μmol)	Soporte (mg)	Rendimiento (g)	Eficacia (kg poli/g Hf)
1	Ej. 1 (6,0)	A (200)	381,5	356
2	Ej. 1 (6,0)	A (200)	318,7	298
3	Ej. 2 (6,0)	A (200)	157,0	147
4	Ej. 2 (6,0)	A (200)	210,6	197

Tabla 2 (120:1 Al:Hf)

Ensayo	Complejo (μmol)	Soporte (mg)	Rendimiento (g)	Eficacia (kg poli/g Hf)
5	Ej. 1 (5,0)	A (100)	221,5	248
6	Ej. 1 (5,0)	A (100)	162,9	183
7	Ej. 2 (10,0)	A (200)	283,4	159
8	Ej. 2 (10,0)	A (200)	304,0	170

10 **Ejemplo 2:** [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il]metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(metil)-hafnio,



15 Bajo una atmósfera de N₂, se carga un matraz de vidrio con 3,02 mmol de 2-(1)N-metil imidazolmetanamina-N-[2,6-(diisopropil)fenil]-α-[2,4,6-(trisopropil)fenil]-4-(N-carbazol) y se añaden 75 mL de tolueno. A esta disolución se añaden 3,05 mmol de n-BuLi (disolución de 2,03 M en ciclohexano) gota a gota mediante jeringuilla y la disolución se agita a temperatura ambiente durante toda la noche. A esta disolución se añaden 3,02 mmol de HfCl₄ sólido en una parte. La mezcla se calienta gradualmente a 105°C durante 30 minutos, y a continuación, se mantiene a esta temperatura durante 2,5 horas. Tras enfriar, se añaden 10,2 mmol de MeMgBr (3,4 equivalentes, disolución de 3,0 M en éter dietílico) gota a gota mediante jeringuilla y la mezcla resultante se agita durante 40 minutos a temperatura ambiente. Los componentes volátiles se retiran de la mezcla de reacción a vacío durante toda la noche. El residuo se agita en 50 mL de tolueno durante 30 minutos y luego se filtra a través de una frita de vidrio de porosidad media. Los sólidos se tratan con 50 mL adicionales de tolueno, se filtran, y se retiran a vacío durante la noche los componentes volátiles de los extractos combinados de tolueno. Los sólidos resultantes se agitan en 15 mL de pentano, se deja que se asienten, y luego se separan del sobrenadante por decantación. Después de lavar dos veces con 15-20 mL adicionales de pentano, el sólido de color carne se seca a vacío para proporcionar 1,52 g de la especie trialquilada con un rendimiento de 61,5 por ciento.

20

25

¹H NMR (500 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ 0,28 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,29 (s, 9H), 0,84 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,15 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,30 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,31 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,45 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,47 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,07 (m, 1H), 2,25 (s, 3H), 2,30 (m, 2H), 2,46 (aparente q, J = 8 Hz, 2H), 3,48 (septete, J = 7 Hz, 1H), 3,52 (m, 1H), 3,75 (septete, J = 7 Hz, 1H), 5,69 (s, 1H), 6,20 (s, 1H), 6,68 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,01 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,02-7,40 (multipletes, 7H), 7,45 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,53 (aparente t, J = 7 Hz, 1H), 8,05 (aparente t, J = 7 Hz, 1H).

Preparación de Soporte de Catalizador

Una disolución de MAO (metilaluminoxano; Akzo Nobel) se añade a la sílice precalcificada con un tamaño medio de partícula de 25 µm (757, disponible de Ineos, Inc.) seguido de aislamiento y secado, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. 2004/0220051(A1). La temperatura de calcinación es de 200°C y el porcentaje de MAO en el soporte después de la preparación es de aproximadamente 35 por ciento (6,0 µmol Al/g).

Homopolimerizaciones de propileno en reactor discontinuo

Las polimerizaciones se llevan a cabo en un reactor autoclave de acero inoxidable de 3,8 L agitado y controlado por ordenador. El control de la temperatura se mantiene calentando o enfriando una camisa del reactor integrada con circulación de agua. La parte superior del reactor se abre después de cada pasada de manera que los contenidos se puedan retirar después de purgar los componentes volátiles. Todos los componentes químicos usados para la polimerización o preparación de catalizador, se hacen pasar a través de columnas de purificación para retirar las impurezas. Se hacen pasar propileno y disolventes a través de 2 columnas, conteniendo la primera alúmina, y conteniendo la segunda un reactante purificador (Q5™ disponible de Engelhard Corporation). Se hacen pasar gases nitrógeno e hidrógeno a través de una única columna que contiene reactante Q5™.

Tras acoplar la cabeza del reactor a la parte inferior, el reactor se purga con nitrógeno mientras se calienta a 140°C y luego mientras se enfría a aproximadamente 30°C. Después, el reactor se llena con una disolución de 3-5 por ciento en peso de trietilaluminio en isooctano y se agita durante 45 minutos. Posteriormente, esta disolución depuradora se descarga a un depósito de recuperación y el reactor se llena con 1.370 g de propileno. La cantidad deseada de hidrógeno, típicamente de 2.337 cm³ (0°C; 0,1 MPa), se añade usando un medidor de flujo Brooks y el reactor se lleva a 62°C. El catalizador se inyecta como una suspensión en petróleo o hidrocarburo ligero y el inyector se lava con isocianato tres veces para asegurar un completo suministro. Después de la inyección, la temperatura del reactor se eleva a 67°C durante 5 minutos, o se mantiene a 67°C a través de enfriamiento en el caso de grandes exotermos. Después de un tiempo de ensayo de 1 hora, el reactor se enfría a temperatura ambiente, se purga, y a continuación se retira la cabeza y se vacía de contenido. Los pesos moleculares se miden después de secar durante la noche, o a peso constante, en una campana extractora ventilada.

La suspensión catalítica se prepara premezclando las cantidades deseadas de una disolución madre de complejo metálico en tolueno (0,01 o 0,005 M) y el soporte catalítico sólido en 5 mL de isooctano durante 30 minutos, proporcionando una relación en moles Al/Hf de 200 y 120. Todas las manipulaciones se llevan a cabo en una caja de guantes en atmósfera inerte. Después de la preparación, la suspensión catalítica se carga en el inyector del reactor desde un vial tapado con tabiques usando una aguja integrada, y luego se inyecta en el reactor. Los resultados se muestran en las tablas 1-2.

Tabla 1 (200:1 Al:Hf)

Ensayo	Complejo (µmol)	Soporte (mg)	Rendimiento (g)	Eficacia (kg poli/g Hf)
1	Ej. 1 (6,0)	A (200)	381,5	356
2	Ej. 1 (6,0)	A (200)	318,7	298
3	Ej. 2 (6,0)	A (200)	157,0	147
4	Ej. 2 (6,0)	A (200)	210,6	197

Tabla 2 (120:1 Al:Hf)

Ensayo	Complejo (µmol)	Soporte (mg)	Rendimiento (g)	Eficacia (kg poli/g Hf)
5	Ej. 1 (5,0)	A (100)	221,5	248

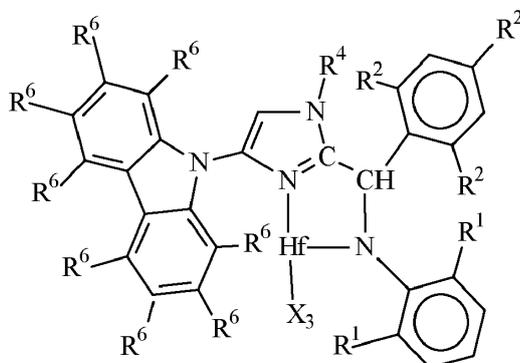
ES 2 567 141 T3

Ensayo	Complejo (μmol)	Soporte (mg)	Rendimiento (g)	Eficacia (kg poli/g Hf)
6	Ej. 1 (5,0)	A (100)	162,9	183
7	Ej. 2 (10,0)	A (200)	283,4	159
8	Ej. 2 (10,0)	A (200)	304,0	170

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica adecuada para usar en la polimerización por coordinación de una olefina, que comprende

un complejo metálico que corresponde a la fórmula:



5

en donde, X es independientemente, en cada caso, hidruro, haluro o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, trihidrocarbilsililo, halocarbilo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo;

R¹ es independientemente, en cada caso, hidrógeno, halógeno, o un ligando aniónico poliatómico univalente, o dos o más grupos R¹ que se juntan formando de este modo un sistema de anillo fusionado polivalente;

10

R² es independientemente, en cada caso, hidrógeno, halógeno, o un ligando aniónico poliatómico univalente, o dos o más grupos R² que se juntan formando de este modo un sistema de anillo fusionado polivalente;

15

R⁴ es hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililmetilo de 1 a 20 átomos de carbono; y

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo de hasta 20 átomos distintos a hidrógeno;

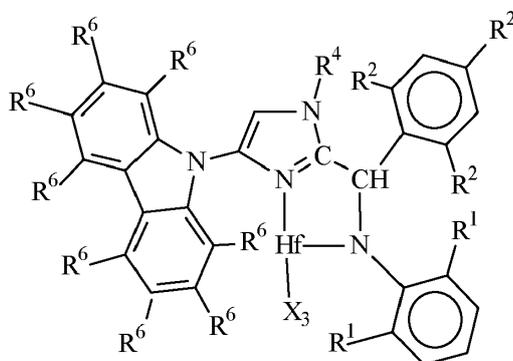
un cocatalizador activador; y

un soporte, en donde el soporte es un compuesto en partículas seleccionado de óxidos, sulfuros, nitruros o carburos de un metal o metalóide de Grupo 13 o 14.

20 2. Una composición catalítica según la reivindicación 1, en donde R⁴ es alquilo C₁₋₄, R⁶ es, en cada caso, hidrógeno, y X es, en cada caso, alquilo, cicloalquilo o aralquilo C₁₋₂₀.

3. Una composición catalítica según la reivindicación 2, en donde todos los grupos X son los mismos y son metilo, bencilo, n-butilo, n-octilo o n-dodecilo.

4. Una composición catalítica según la reivindicación 2, en donde el complejo metálico corresponde a la fórmula:



25

en donde,

R¹ es independientemente, en cada caso, isopropilo;

R² es independientemente, en cada caso, un grupo alquilo C₁₋₁₂;

R⁴ es alquilo C₁₋₄;

R⁶ es hidrógeno, alquilo o cicloalquilo C₁₋₆; y

X es independientemente, en cada caso, metilo, bencilo, n-butilo, o n-octilo.

- 5 **5.** La composición catalítica según la reivindicación 1, en donde el complejo metálico se selecciona del grupo que consiste en:

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa N^1, \kappa N^2$]tri(metil)-hafnio,

- 10 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa N^1, \kappa N^2$]tri(bencil)-hafnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa N^1, \kappa N^2$]tri(metil)-hafnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa N^1, \kappa N^2$]tri(bencil), y mezclas de los mismos.

- 15 **6.** La composición catalítica según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, en donde el cocatalizador activador es un ácido de Lewis.

7. La composición catalítica según la reivindicación 6, en donde el ácido de Lewis es metilalumoxano o metilalumoxano modificado.

- 20 **8.** Una composición catalítica según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en donde el soporte de sílice contiene metilalumoxano en mezcla física y tiene un complejo metálico depositado sobre la superficie del soporte.

9. Un procedimiento de polimerización que comprende poner en contacto uno o más monómeros de olefina bajo condiciones de polimerización con una composición catalítica, según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en cual es un procedimiento de polimerización en disolución.