

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 292**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2010 PCT/US2010/042605**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11016991**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2010 E 10737196 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2459598**

54 Título: **Agentes de transferencia de cadena de doble o múltiple cabeza y su uso para la preparación de copolímeros de bloque**

30 Prioridad:

29.07.2009 US 229610 P

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

25.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARRIOLA, DANIEL;
CLARK, THOMAS;
FRAZIER, KEVIN;
KLAMO, SARA y
TIMMERS, FRANCIS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 651 292 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

Agentes de transferencia de cadena de doble o múltiple cabeza y su uso para la preparación de copolímeros de bloque

Campo de la invención

- 5 La presente descripción se refiere a catalizadores y composiciones para polimerización de olefinas, a su elaboración, y a la producción de poliolefinas usando composiciones de catalizador específicas, incluyendo el uso de agentes de transferencia de cadena en el procedimiento de polimerización de olefinas.

Antecedentes de la invención

- 10 Las propiedades y aplicaciones de las poliolefinas dependen, en grado variable, de las características específicas de los catalizadores usados en su preparación. Composiciones de catalizador específicas, condiciones de activación, características estéricas y electrónicas, y similares, pueden todas influir en las características del producto polimérico resultante. De hecho, pueden verse afectadas por el diseño del catalizador una multitud de características del polímero tales como la incorporación de comonómeros, peso molecular, polidispersidad y ramificación de cadena larga, y las propiedades físicas relacionadas tales como densidad, módulo, propiedades en fusión, características de tracción y propiedades ópticas.

- 15 En los últimos años, el uso de precursores de catalizador solubles bien definidos ha permitido generalmente potenciar el control sobre las propiedades del polímero, incluyendo arquitectura de ramificaciones, estereoquímica y construcción de copolímero de bloques. Este último aspecto del diseño del polímero, en el que se ensamblan tanto bloques "duros" (semicristalinos o de temperatura de transición vítrea alta) como "blandos" (amorfo o de temperatura de transición vítrea baja) en una cadena de polímero, ha sido especialmente complejo. Los últimos avances en la formación de copolímeros de bloque se ha observado con el uso de agentes de transferencia de cadena (CSA, del inglés "Chain Shuttling Agents") que pueden intercambiar una cadena polimérica en crecimiento entre diferentes sitios catalíticos, tal que porciones de una única molécula polimérica se sintetizan por al menos dos catalizadores diferentes. De este modo, pueden prepararse copolímeros de bloques a partir de un entorno de monómeros comunes usando una mezcla de catalizadores de diferentes selectividades, tal como diferentes estereoselectividades o selectividades de monómero. En estas condiciones, una eficiente transferencia de cadena puede producir un copolímero multibloques que se caracterice por una distribución al azar de bloques duros y blandos de longitud aleatoria.

- 20 En general, la actual colección de agentes de transferencia de cadena (CSA) contiene típicamente solo un único sitio efectivo para el crecimiento de cadena a lo largo de cada cadena de polímero. Aunque puede considerarse que estos CSA contienen múltiples sitios, por ejemplo, dietil cinc contiene dos restos cinc-etilo desde los cuales puede unirse un polímero, la transferencia de cadena entre el CSA y el catalizador se produce en una dirección en cada cadena de polímero. El uso de CSA de doble cabeza que contienen un número igual de grupos cinc-alquilo y cinc-alquildilo puede conducir potencialmente a una homogeneidad reducida en la arquitectura del polímero. Tales materiales también pueden conducir a un ensanchamiento de la distribución de peso molecular.

- 25 Ejemplos de tales sistemas se dan en el documento WO 2007/035493. Este describe agentes de transferencia de cadena de Zn multicentros como Cl-Zn-(CH₂)₂-Zn-Cl y Et-Zn-(CH₂)₂-Zn-Et, que se usan en polimerizaciones.

- 30 Incluso con la aparición de combinaciones de CSA-catalizador dual en la preparación de copolímeros de bloques, siguen existiendo dificultades en la personalización de propiedades de copolímeros específicas que se desean con el uso de este enfoque. Por tanto, es deseable desarrollar nuevos agentes de transferencia de cadena, métodos de preparación de los agentes de transferencia de cadena, así como nuevas combinaciones de CSA-catalizador, que puedan proporcionar nuevos métodos para preparar copolímeros de bloques y copolímeros con propiedades mejoradas.

- 35 A propósito, en un artículo de Erdik *et al.* en *Tetrahedron Letters* 50 (13), 1501-1503, se describe Ph-Zn-(CH₂)₆-Zn-Ph. No se asocia función catalítica a dicho compuesto.

A propósito también, Kim Young Seok *et al.* describen en *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (18), 4246-4253, el Et-Zn-Zn-H no catalítico.

Compendio de la invención

La presente descripción proporciona un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula:

- 50 $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$,

o un derivado que contiene base de Lewis del mismo, o una combinación de los mismos; donde

M^A es Zn;

5 R^1 cada vez que aparece está seleccionado independientemente de hidrógeno, haluro, amida, hidrocarbilo, hidrocarbíl amida, dihidrocarbíl amida, hidrocarbíl óxido, hidrocarbíl sulfuro, dihidrocarbíl fosfido, tri(hidrocarbíl) sililo; estando cualquiera de los grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituido con al menos un haluro, amida, hidrocarbíl amida, dihidrocarbíl amida o hidrocarbíl óxido; y teniendo cada R^1 que contiene carbonos de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

10 R^2 cada vez que aparece está seleccionado independientemente de $(CH_2)_m$, $O[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $Si[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $R^A N[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $(R^B)_2 Si[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $(R^B)_3 SiOSiR^B[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$ o $[Si(R^B)_2(CH_2)_nCH_2CH_2]_2O$; donde n cada vez que aparece es independientemente un número entero de 1 a 20, inclusive; m es un número entero de 2 a 20, inclusive; R^A es H o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive; y R^B cada vez que aparece es independientemente un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive; y

N, como promedio, cada vez que aparece es un número de 5 a 150, inclusive.

En la práctica, N es la media que describe una muestra de moléculas y no será necesariamente un número entero. Por ejemplo, N como promedio puede ser un número de 5 a 140, de 10 a 125, de 15 a 110, o de 20 a 100, inclusive. El valor de N de una muestra puede determinarse por espectroscopía de RMN o por métodos comparables.

15 En estas fórmulas de agentes de transferencia de cadena, R^1 puede estar seleccionado generalmente de cualquier resto monovalente que no evite que se produzca la transferencia de cadena. A modo de ejemplo, R^1 está seleccionado típicamente de un hidrocarbilo tal como un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Además, a modo de ejemplo, R^2 puede estar seleccionado independientemente de etandiilo, 1,3-propandiilo, 1,4-butandiilo, 1,5-pentandiilo, 1,6-hexandiilo, 2,5-hexandiilo, 1,7-heptandiilo, 1,8-octandiilo, 1,9-nonandiilo, 1,10-decandiilo, y similares.

20 La presente descripción también describe un proceso de preparación de agentes de transferencia de cadena que tienen la fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$, como se ha descrito antes.

25 Además, la presente descripción describe una composición de catalizador que comprende el producto de contacto de al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transferencia de cadena como se ha descrito antes. La presente descripción proporciona un procedimiento de preparación de un componente de catalizador, comprendiendo el procedimiento poner en contacto al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$, como se ha descrito antes.

Además, la presente descripción describe un procedimiento para la polimerización de al menos un monómero polimerizable por adición para formar una composición de polímero, comprendiendo el procedimiento:

30 poner en contacto al menos un monómero polimerizable por adición con una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización;

comprendiendo la composición de catalizador el producto de contacto de al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$, como se ha descrito antes.

35 La presente descripción también proporciona un proceso para la polimerización de al menos un monómero polimerizable por adición para formar una composición de polímero, comprendiendo el procedimiento:

poner en contacto al menos un monómero polimerizable por adición con una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización;

40 comprendiendo la composición de catalizador el producto de contacto de al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transferencia de cadena como se ha descrito antes.

45 Un aspecto adicional de la presente descripción se refiere a la preparación y utilidad de composiciones de catalizador que tienen nuevas entidades estructurales que contienen unidades de repetición de metales del grupo principal y grupos alcandiilo, tales como -alcandiilo-cinc-alcandiilo-cinc-alcandiilo-, etc. Tales estructuras pueden funcionar como CSA de doble cabeza y pueden usarse en reacciones de polimerización de tipo bloque. Por ejemplo, cuando se altera la alimentación o concentración de monómero durante un proceso de polimerización, pueden formarse copolímeros de tribloque de gradiente simétrico. El proceso puede extenderse para formar un copolímero multibloque simétrico con un número impar de bloques, teniendo estos bloques un gradiente gradual o brusco en composición o cristalinidad. En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones que comprenden o seleccionadas de los CSA poliméricos o sustituidos con heteroátomo descritos en la presente memoria, y procesos de preparación y uso de los mismos, y composiciones de los polímeros producto.

50 Por consiguiente, un aspecto de la presente descripción proporciona una composición de polímero de olefina caracterizada por una estrecha distribución de peso molecular y un procedimiento de preparación de la composición de polímero de olefina. La composición de polímero se prepara *in situ* mediante la polimerización de uno o más

- monómeros polimerizables por adición, en general de dos o más monómeros polimerizables por adición, en particular etileno y al menos un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable que tiene 4 o más carbonos, 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene 4 o más carbonos, comprendiendo opcionalmente bloques múltiples o segmentos de composición o propiedades de polímero diferenciadas, especialmente bloques o segmentos que comprenden niveles diferentes de incorporación de monómero. En este sentido, el presente procedimiento incluye poner en contacto un monómero polimerizable por adición o una mezcla de monómeros bajo condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de transferencia de cadena de doble cabeza o múltiple cabeza como el proporcionado en la presente memoria.
- Además, la descripción proporciona un procedimiento de formación de un copolímero de n-bloques donde n es un número impar mayor o igual que 3, comprendiendo el procedimiento poner en contacto al menos un monómero polimerizable por adición con una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización; comprendiendo la composición de catalizador al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transferencia como se describe en la presente memoria; donde el procedimiento comprende etapas de transferencia de cadena de combinación $(n+1)/2$ y de crecimiento.

Descripción detallada de la invención

- El término, "agente de transferencia" o "agente de transferencia de cadena", se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de provocar transferencia de polímero entre los diversos sitios catalíticos activos bajo condiciones de polimerización. Esto es, la transferencia de un fragmento de polímero se produce tanto hasta como desde un sitio catalítico activo de una manera fácil y reversible. A diferencia de un agente de transferencia, un agente que actúa simplemente como agente de transferencia de cadena tal como algunos compuestos de alquilo como grupo principal, puede intercambiar, por ejemplo, un grupo alquilo en el agente de transferencia de cadena con la cadena de polímero en crecimiento del catalizador, lo cual da como resultado generalmente en la terminación del crecimiento de la cadena de polímero. En este caso, el centro del grupo principal puede actuar como un almacén para una cadena de polímero muerta, en lugar de encajar en la transferencia reversible con un sitio de catalizador de la forma en que lo hace el agente de transferencia de cadena. De forma deseable, el intermedio formado entre el agente de transferencia de cadena y la cadena de polímero no es suficientemente estable con respecto al intercambio entre este intermedio y cualquier otra cadena de polímero en crecimiento, de modo que la terminación de cadena es relativamente rara.
- Los agentes de transferencia de cadena de múltiple o doble cabeza incluyen especies con uniones metal-alquilo que se encajan en la transferencia de cadenas durante una polimerización catalizada por un metal de transición. Debido a que estos agentes de transferencia de cadena pueden ser oligoméricos, pueden consistir en mezclas de especies, o ambos, es difícil describir de forma precisa estos agentes debido a que estos se usan en solución, la solución de CSA comprende típicamente una mezcla compleja de diferentes especies. Por tanto, los CSA útiles descritos aquí se describen típicamente usando composiciones promedio, números promedio de valencias de sitio de múltiples cabezas, números promedio de valencias de sitio de cabeza sencilla, y proporciones de estos números.

- El término agente de transferencia (o agente de transferencia de cadena) de "doble cabeza" o "múltiples cabezas" se refiere a un compuesto o molécula que contiene más de un resto de transferencia de cadena unido por un grupo enlazador polivalente. A modo de ilustración, un ejemplo de CSA de doble cabeza se proporciona en los compuestos de fórmulas generales $R^1-[Zn-R^2]_nZn-R^1$, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo monovalente y R^2 es un grupo hidrocarbilo divalente. Un residuo de crecimiento polimérico sencillo puede estar compuesto de segmentos concatenados de múltiples catalizadores. De acuerdo con la presente invención, restos de transferencia de cadena adecuados incluyen centros metálicos de Zn y que tienen una o más valencias disponibles capaces de unirse de forma reversible a una cadena de polímero en crecimiento preparada por un catalizador de polimerización por coordinación. Al mismo tiempo que el resto de transferencia de cadena se une a la cadena de polímero en crecimiento, el residuo del grupo enlazador polivalente que queda después de perder el resto o restos de transferencia de cadena se incorpora o se une de otro modo a uno o más sitios de catalizador activos, formando de este modo una composición de catalizador que contiene un sitio de polimerización por coordinación activo capaz de inserción de polímero al menos un extremo del cual era originalmente el grupo enlazador polivalente. Muchos agentes de transferencia de cadena de la presente descripción pueden considerarse "dendríticos", constituyendo los CSA de doble cabeza un tipo de CSA dendríticos. Una nomenclatura conveniente y sistemática para describir dendrímeros o polímeros u oligómeros en "cascada" se describe en "A Systematic Nomenclature for Cascade Polymers," Newkome, G.R.; Baker, G.R.; Young, J.K.; y Traynham, J.G. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 312, 641-651.
- Otro aspecto más de la presente descripción es el uso de CSA de doble cabeza como los descritos en la presente descripción para la preparación de copolímeros multibloque simétricos con un número impar de bloques ($n = 3, 5, 7$, y etc.), y un gradiente de monómero que separa los bloques.

En diversos aspectos, las siguientes referencias están relacionadas generalmente con compuestos de cinc.

Preparación de compuestos de 1,3-dicinc por un intercambio de boro-cinc. Eick, H.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int.*

Ed. Engl. 1996, 35, 218-220; La formación directa de haluros de alquil(aril)cinc funcionalizados por adición oxidativa de cinc altamente reactivo con haluros orgánicos y sus reacciones con cloruros de ácido, cetonas α,β -insaturadas y haluros de alilo, arilo y vinilo. Zhu, L.; Wehmeyer, R.M.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 1445-1453; Síntesis de nuevas difosfinas C2-simétricas usando compuestos organometálicos de cinc quirales. Longeau, A.; Durand, S.; Spiegel, A.; Knochel, P. *Tetrahedron: Asymmetry* 1997, 8, 987-990; Control de la arquitectura polimérica y distribución del peso molecular mediante agentes de transferencia de cadena multicentros. Carnahan, E.; Hustad, P.; Jazdzewski, B. A.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T.; documento WO 2007/035493 A2; y Copolímeros de bloques de olefina catalíticos con distribución de secuencia de bloques controlada. Wenzel, T.; Carnahan, E.; Kuhlman, R. L.; Hustad, P. D.; documento WO 2007/035485 A1.

Las siguientes referencias están relacionadas generalmente con diversos aspectos de la presente descripción, por ejemplo, agentes de transferencia de cadena: Lieber and Brintzinger, *Macromolecules* 2000, 33, 9192-9199; Liu and Rytter, *Macromolecular Rapid Comm.* 2001, 22, 952-956; y Bruaseth and Rytter, *Macromolecules* 2003, 36, 3026-3034; Rytter, et. al., *Polymer* 2004, 45, 7853-7861; documento WO 07/35493; documento WO 98/34970; Gibson, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10701-10712; y patentes de Estados Unidos números 6,380,341; 6,169,151; 5,210,338; 5,276,220; y 6,444,867.

Otro aspecto de la presente descripción proporciona la preparación de nuevas entidades estructurales que contienen unidades de repetición de cinc metálico como grupo principal, y grupos alcandiilo (por ejemplo, que contienen restos de repetición tales como -alcadiilo-cinc-alcadiilo-cinc). En esta descripción, se usan de forma indistinta los términos alcandiilo, alcadiilo y alquidiilo. Estas estructuras están consideradas CSA de doble cabeza y pueden usarse en reacciones de polimerización tipo bloque. Por ejemplo, cuando se cambia la alimentación o concentración de monómero durante una copolimerización, pueden formarse copolímeros de tribloque de gradiente simétrico. El proceso puede extenderse para formar un copolímero multibloque simétrico con un número impar de bloques con aquellos bloques que tienen gradiente gradual o pronunciado en composición o cristalinidad.

Como se describe en la presente memoria, un aspecto proporciona una reacción por lotes con etileno y propileno y un catalizador activado que usa CSA de doble cabeza como los descritos en la presente memoria. Debido a que el etileno tiene una reactividad sustancialmente mayor que el propileno, el propileno se añade en exceso puesto que la reacción se desarrolla más allá del consumo total del reaccionante limitante etileno. La morfología del polímero final puede incluir un segmento de caucho de etileno/propileno con propileno isotáctico en cada extremo.

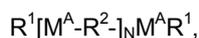
Aun otro aspecto de la presente descripción proporciona el uso de CSA de doble cabeza como los descritos aquí, junto con la adición de dietil cinc o restos CSA de sitio único que pueden crear falta de homogeneidad. El grado relativo de falta de homogeneidad puede controlarse añadiendo bien más o menos dietil cinc al reactor. Por otro lado, pueden añadirse más bloques al extremo del polímero, por ejemplo, la adición de otro monómero o transfiriendo la mezcla de reacción a otro reactor.

En un aspecto, la presente descripción proporciona los productos poliméricos de la invención que incluyen combinaciones de dos o más polímeros que comprenden regiones o segmentos (bloques) de composición química o propiedades físicas variables. Debido a que la composición de polímero puede contener un grupo enlazador que es el residuo de un agente de transferencia de cadena de multicentro, la composición polimérica resultante puede poseer propiedades físicas y químicas únicas comparadas con mezclas al azar de polímeros de la misma composición química aproximada y comparadas con copolímeros de bloques preparados con un agente de transferencia de cadena que carezca de centros de transferencia de cadena de doble cabeza o de múltiple cabeza. Dependiendo del número de centros activos en el agente de transferencia de cadena de doble o múltiple cabeza, si cada molécula de transferencia de cadena tiene dos, tres o más sitios de transferencia de cadena activos, y el número de adiciones separadas de tal agente, el polímero resultante puede ser relativamente monodisperso, formar una distribución controlable de polímeros de peso molecular y/o polímeros ramificados o multiramificados. En general, los polímeros resultantes pueden contener incidencia reducida de formación de polímero reticulado evidenciada por una reducida fracción de gel. Por ejemplo, típicamente los polímeros producidos de acuerdo con la presente descripción comprenden menos de 2 por ciento de una fracción de gel reticulada, más preferiblemente menos de 1 por ciento de fracción de gel reticulada, y lo más preferiblemente menos de 0,5 por ciento de fracción de gel reticulada.

La presente descripción también enseña un procedimiento para la polimerización de al menos un monómero polimerizable por adición para formar una composición de polímero, comprendiendo el proceso:

poner en contacto al menos un monómero polimerizable por adición con una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización;

comprendiendo la composición de catalizador el producto de contacto de al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula:



como se ha definido antes; donde

R¹ cada vez que aparece es independientemente un grupo monovalente tal como

En estas fórmulas de agente transferencia, R¹ puede estar seleccionado de cualquier resto monovalente que no evite que se produzca transferencia de cadena. Ejemplos específicos de R¹ incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, CH₃, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂CH(CH₃)₂, CF₃, C₆H₅, C₆H₄CH₃, Cl, Br, I, OCH₃, OCH₂CH₂, OCF₃, OC₆H₅, OCH₂CH₂CH₃, OCH(CH₃)₂, OC₆H₅, OC₆H₄CH₃, OC₆H₃(CH₃)₂, OC₆H₂(CH₃)₃, SCH₃, SCH₂CH₂, SC₆H₅, NH₂, NHCH₃, NHCH₂CH₂, NHCH₂CH₂CH₃, NHCH(CH₃)₂, NHC₆H₅, NHC₆H₄CH₃, N(CH₃)₂, N(CH₂CH₂)₂, Si(CH₃)₃ y Si(CH₂CH₃)₃, aunque típicamente R¹ puede estar seleccionado de un hidrocarbilo tal como los restos específicos ejemplificados aquí.

Los CSA de la presente descripción tienen una generación de la cascada de dendrímero G mayor que 1, o tienen un N en las fórmulas R¹[M^A-R²]_NM^AR¹ entre 5 y 150. Ejemplos específicos incluyen compuestos en las fórmulas Et[Zn(CH₂)_n]_xZnEt, en donde n puede ser 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20, y similares, y x puede ser 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, o mayor, hasta e incluyendo 500. Se espera que cualquier muestra particular de R¹[M^A-R²]_NM^AR¹ contenga combinaciones o mezclas de diferentes especies, que tengan un intervalo de valores de N. Fórmulas tales como R¹[M^A-R²]_NM^AR¹ tal como se usa en la presente descripción pretenden reflejar una población de moléculas, caracterizada por un intervalo de distribución de valores N. Por tanto, a no ser que se indique de otro modo, los valores de N se exponen como valores promedio para la mezcla de especies en una muestra particular, como se pone de manifiesto por la proporción de restos R² a R¹ que puede determinarse, por ejemplo, por RMN de ¹H.

Otros ejemplos de los agentes de transferencia de cadena de la presente descripción incluyen compuestos de la fórmula X[ZnR²]_xZnX, donde R² es un resto alquidilo tal como CH₂CH₂, y donde x es un número entero de 5-500 y donde X está seleccionado independientemente de CH₃, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂CH(CH₃)₂, C₆H₅, C₆H₄CH₃, Cl, Br, I, OCH₃, OCH₂CH₂, OC₆H₅, OCH₂CH₂CH₃, OCH(CH₃)₂, OC₆H₅, OC₆H₄CH₃, OC₆H₃(CH₃)₂, OC₆H₂(CH₃)₃, SCH₃, SCH₂CH₂, SC₆H₅, NH₂, NHCH₃, NHCH₂CH₂, NHCH₂CH₂CH₃, NHCH(CH₃)₂, NHC₆H₅, NHC₆H₄CH₃, N(CH₃)₂, N(CH₂CH₂)₂, Si(CH₃)₃ y Si(CH₂CH₃)₃.

Monómeros adecuados para su uso en la preparación de los copolímeros de la presente descripción incluyen cualquier monómero polimerizable por adición, en general, cualquier monómero olefínico o diolefínico. Monómeros adecuados pueden ser lineales, ramificados, acíclicos, cíclicos, sustituidos o no sustituidos. En un aspecto, la olefina puede ser una α-olefina, incluyendo, por ejemplo, etileno y al menos un comonómero copolimerizable diferente, propileno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tenga de 4 a 20 carbonos, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tenga de 4 a 20 carbonos. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen α-olefinas de cadena lineal o ramificadas que tengan de 2 a 30 átomos de carbono, de 2 a 20 átomos de carbono, o de 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos específicos de monómeros adecuados incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexano, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, y 1-eicoseno. Monómeros adecuados para su uso en la preparación de los copolímeros descritos en la presente descripción también incluyen cicloolefinas que tengan de 3 a 30, de 2 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de cicloolefinas que pueden usarse incluyen ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno. Monómeros adecuados para preparar los copolímeros descritos en la presente descripción también incluyen di- y poli-olefinas que tengan de 3 a 30, de 3 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de di- y poli-olefinas que pueden usarse incluyen butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilideno norborneno, vinil norborneno, diciticlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno. En otro aspecto, compuestos vinil aromáticos también constituyen monómeros adecuados para preparar los copolímeros descritos en la presente descripción, cuyos ejemplos incluyen mono- o poli-alquilestirenos (incluyendo estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno), y derivados que contienen grupo funcional, tales como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzoico, vinilbenzoato de metilo, acetato de vinilbencilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinilbenceno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno y α-metilestireno, cloruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno, con tal que el monómero sea polimerizable en las condiciones empleadas.

Adicionalmente, en un aspecto, monómeros o mezclas de monómeros adecuadas para su uso en combinación con al menos un agente de transferencia de cadena de la invención incluyen etileno; propileno; mezclas de etileno con uno o más monómeros seleccionados de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y estireno; y mezclas de etileno, propileno y un dieno conjugado o no conjugado. En este aspecto, el copolímero o interpolímero puede contener dos o más regiones intramoleculares que comprenden diferentes propiedades químicas o físicas, en especial regiones de incorporación de comonómero diferenciadas, unidas en una estructura de polímero dimérico, lineal, ramificada o polirramificada. Tales polímeros pueden prepararse alterando las condiciones de polimerización durante una polimerización que incluya un agente de transferencia de acuerdo con la invención, por ejemplo, usando dos reactores con proporciones de comonómero variables, múltiples catalizadores con capacidades de incorporación de comonómero variables, o una combinación de tales condiciones de proceso, y opcionalmente un agente de acoplamiento polifuncional.

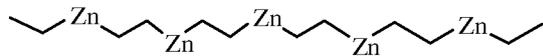
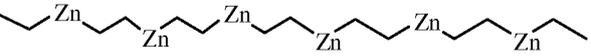
En un aspecto de este sistema de polimerización, aunque unido a la cadena de polímero en crecimiento, el agente de transferencia no altera deseablemente la estructura del polímero o incorpora monómero adicional. Es decir, el agente de transferencia típicamente tampoco posee propiedades catalíticas significativas para la polimerización. Más bien, el agente de transferencia puede formar una interacción metal-alquilo o de otro tipo con el resto de polímero hasta que la transferencia del resto de polímero a un sitio de catalizador de polimerización activo se produzca de nuevo. La transferencia del mismo sitio de agente de transferencia de nuevo al catalizador original simplemente da lugar a un aumento en el peso molecular del polímero. Como contraste, la transferencia a un catalizador diferente, si están presentes más de un catalizador, da lugar a la formación de un tipo de polímero distinguible, debido por ejemplo, a una diferencia en las propiedades de incorporación de monómero, tacticidad u otra propiedad del catalizador subsiguiente. La transferencia por medio de uno de los sitios de transferencia de cadena que quedan da lugar al crecimiento desde un punto diferente en la molécula de polímero. Con un agente de transferencia de dos cabezas o centros, al menos parte del polímero resultante tiene aproximadamente el doble del peso molecular de los segmentos de polímero que quedan. Bajo ciertas circunstancias, la región de polímero formada subsiguientemente también posee una propiedad física o química distinguible, tal como una identidad de monómero o comonómero diferente, una diferencia en la distribución de composición de comonómero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-error u otra propiedad, comparada con el polímero formado en otro momento durante la polimerización. Subsiguientes repeticiones de los procesos anteriores pueden dar lugar a la formación de segmentos o bloques que tienen una multiplicidad de propiedades variables, o una repetición de una composición de polímero formada previamente, dependiendo de las velocidades de intercambio de polímero, el número de reactores o zonas en un reactor, las características de transporte entre los reactores o zonas, el número de catalizadores diferentes, el gradiente de monómero en el reactor(es), etc.

La transferencia de polímero en crecimiento puede producirse varias veces con crecimiento continuado de un segmento de polímero cada vez que éste se una a un catalizador activo. Bajo condiciones de polimerización uniformes, los bloques de polímero en crecimiento pueden ser sustancialmente homogéneos, aunque sus tamaños se adaptan a una distribución de tamaños, por ejemplo, una distribución más probable de tamaños. Bajo condiciones de polímero variables tales como la presencia de diferentes monómeros o gradientes de monómero en un reactor, múltiples reactores que operan bajo condiciones de proceso variables, etc., los segmentos de polímero respectivos también pueden distinguirse basándose en las diferencias en propiedades químicas o físicas. La transferencia de cadena y posterior crecimiento puede continuar de esta forma descrita durante cualquier número de ciclos.

30 CSA y su preparación

Ejemplos de algunos agentes de transferencia de cadena y su nomenclatura se proporcionan en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1. Ejemplos de Agentes de transferencia de cadena de la invención y su nomenclatura Newkome, $[C]([R]^G, N_b(Z)), N_c$.

Agente de transferencia de cadena	Nomenclatura
	$[Zn][[(CH_2CH_2Zn)_1^2 (Et)]_2]$
	$[Zn(CH_2)_2Zn][[(CH_2CH_2Zn)_1^2 (Et)]_2]$

Un aspecto adicional de la presente descripción proporciona una composición de catalizador que comprende el producto de contacto de al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$, o un agregado del mismo, un derivado del mismo que contiene una base de Lewis, o una combinación de los mismos; donde cada variable M^A , R^1 , R^2 y N se definen en la presente memoria.

Considerando la fórmula general de los agentes de transferencia de cadena $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$, pueden ser particularmente útiles determinadas selecciones de R^1 , R^2 y N . En este sentido, valores de N pueden ser 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, o valores de aproximadamente 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, o 150, o incluso mayores, incluyendo cualquier intervalo o grupo de intervalos entre cualquiera de estos valores. Se espera que cualquiera muestra particular de $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ contenga una mezcla de diferentes especies que tienen diferentes valores de N , por tanto, cualquier muestra dada de estos CSA se caracterizará por tener un intervalo de valores de N . Fórmulas tales como $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ como

las usadas en la presente descripción pretenden reflejar una población de moléculas, caracterizadas por un intervalo o distribución de valores de N. Por tanto, a no ser que se exprese de otro modo, los valores de N se expresan como valores promedio para la mezcla de especies en una muestra particular, como se pone de manifiesto por la proporción de restos R² a R¹ que puede determinarse, por ejemplo, por RMN de ¹H.

5 En la fórmula general de CSA proporcionada aquí, puede usarse cualquier número de restos R² útiles. Tal como se usa en la presente memoria, R² es cualquier resto con dos valencias de sitio, que no previene la formación y actividad de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena que contiene dicho R² específico. De forma deseable, el R² específico no contiene un grupo funcional reactivo o resto reactivo que reaccione de forma sustancialmente adversa con, o interfiera con un borohidruro o un reaccionante de alquilocinc. El ejemplo típico de un R² es un hidrocarbodiilo, tal como alquidiilo. Por ejemplo, como se ilustra en los esquemas y ejemplos, R² puede derivarse de una especie que contiene α,ω-dieno, incluyendo α,ω-dienos (también denominados α,ω-diolefinas), y por tanto R² puede definirse de acuerdo con el precursor que contiene α,ω-dieno usado en su preparación. Tal como se usa en la presente memoria, el término “α,ω-dieno” se usa de forma indistinta con moléculas o especies “que contienen α,ω-dieno” para referirse a cualquier compuesto que contenga al menos dos restos olefina terminales (-CH=CH₂), y no pretende estar limitado a especies estrictamente hidrocarbonadas. El método de síntesis para preparar los reaccionantes de cinc de doble cabeza descritos en los ejemplos puede aplicarse generalmente a la síntesis de cualquier agente de transferencia de cadena derivado de cualquier especie que contiene α,ω-dieno, o cualquier molécula que contiene varios grupos olefina. Estos precursores se seleccionan tal que el dieno no contenga un grupo funcional reactivo, que pueda reaccionar de forma adversa con, o interaccionar con un borohidruro o un reaccionante de alquilocinc. En casos apropiados, moléculas que contienen varios grupos olefina y grupos funcionales que se han protegido de forma adecuada como se comprende por un experto en la técnica, pueden usarse si interfiere con un borohidruro o un reaccionante de alquilocinc. En general, los grupos R² adecuados pueden tener de 2 a 40 átomos de carbono, inclusive. Los grupos R² pueden tener hasta 2 a 25 átomos de carbono, de 2 a 15 átomos de carbono, o de 2 a 12 átomos de carbono, inclusive.

25 Ejemplos de especies que contienen α,ω-dieno adecuadas incluyen hidrocarbilo α,ω-dienos, hidrocarbilo α,ω-dienos funcionalizados tales como compuestos dieno funcionalizados con heteroátomo, y otros compuestos que contienen α,ω-dieno tales como 1,3-di(ω-alquencil)tetrametildisiloxanos y di(ω-alquencil)éteres. Los restos R² correspondientes que se derivan del uso de estos compuestos que contienen α,ω-dieno incluyen el resto de tipo alquidiilo correspondiente que deriva de la adición a los compuestos que contienen α,ω-dieno específicos indicados; sin embargo, esta descripción abarca tales restos R² correspondientes, independientemente del método de síntesis particular mediante el cual el enlazador R² podría prepararse.

Hidrocarbilo α,ω-dienos adecuados como a los que se hace referencia en la presente memoria incluyen α,ω-dienos que tienen la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH=CH₂, donde n es un número entero de 0 a 20, preferiblemente n es un número entero de 1 a 20, incluyendo sus análogos cíclicos y bicíclicos. Ejemplos de estos hidrocarbilo α,ω-dieno incluyen 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, vinil norborneno, norbornadieno, dicitropentadieno, ciclooctadieno y vinil ciclohexeno, típicamente que contienen de 5 a 40 átomos de carbono. Por consiguiente, los restos R² que se derivan del uso de estos precursores que contienen α,ω-dieno incluyen el resto alquidiilo correspondiente que se deriva de la adición del citado dieno, que tienen la fórmula [-CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂-] donde n es un número entero de 1 a 20. Por ejemplo, los restos R² que se derivan de los dienos listados antes incluirían 1,5-pentadiilo (que se deriva de 1,4-pentadieno), 1,6-hexadiilo (que se deriva de 1,5-hexadieno) y 1,7-heptadiilo (que se deriva de 1,6-heptadieno). Aunque también son útiles enlazadores etandiilo (o etdiilo) (C₂) y 1,3-propdiilo (C₃) en los agentes de transferencia de cadena de la presente descripción, los CSA que contienen estas moléculas se preparan típicamente por una ruta diferente que el método del Esquema 3, como se describe en la sección de Ejemplos de la presente descripción, que es útil para estos precursores de α,ω-dieno más largos. Etandiilo podría prepararse por un procedimiento conocido (Eisch, J. J.; Kotowicz, B. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 761-769). Enlazadores de C₃ se preparan por una ruta conocida (Bhanu Prasad, A. S.; Eick, H.; Knochel, P. *J. Organomet. Chem.* 1998, 562, 133-139). Por otro lado, los enlazadores CSA 1,4-butdiilo (C₄) se preparan generalmente por rutas similares a las de propandiilo.

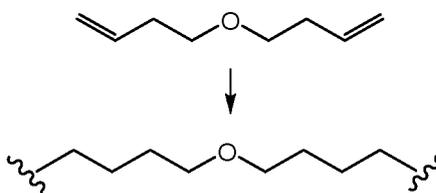
50 Hidrocarbilo α,ω-dienos funcionalizados como a los que se hace referencia en la presente memoria incluyen α,ω-dienos que están sustituidos por heteroátomo por al menos un átomo de O, S, N o Si, o una combinación de átomos. Ejemplos específicos de hidrocarbilo α,ω-dienos funcionalizados incluyen aunque sin quedar limitados a los mismos compuestos que tienen las fórmulas O[(CH₂)_nCH=CH₂]₂, S[(CH₂)_nCH=CH₂]₂, R^AN[(CH₂)_nCH=CH₂]₂, (R^B)₂Si[(CH₂)_nCH=CH₂]₂, (R^B)₃SiOSiR^B[(CH₂)_nCH=CH₂]₂ y [Si(R^B)₂(CH₂)_nCH=CH₂]₂O; donde n cada vez que aparece es independientemente un número entero de 0 a 20, inclusive, preferiblemente de 1 a 20 inclusive; R^A es H o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive; y, R^B cada vez que aparece es independientemente un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive. Por consiguiente, los restos R² que derivan del uso de estos compuestos que contienen α,ω-dieno incluyen el resto tipo alquidiilo correspondiente que deriva de la adición a los compuestos que contienen α,ω-dieno específicos indicados, y esta descripción abarca tales restos R², independiente del método de síntesis particular mediante el cual se preparan. Por ejemplo, se incluyen los restos R² que derivan de O[(CH₂)_nCH=CH₂]₂ y sus restos O[(CH₂)_nCH₂CH₂]₂ correspondientes.

Ejemplos de hidrocarbilo α,ω-dienos funcionalizados incluyen divinil éter, di(2-propenil)éter, di(3-butenil)éter, di(4-

5 pentenil)éter, di(5-hexenil)éter, divinil amina, di(2-propenil)amina, di(3-butenil)amina, di(4-pentenil)amina, di(5-hexenil)amina, divinil metilamina, di(2-propenil)metilamina, di(3-butenil)metilamina, di(4-pentenil)metilamina, di(5-hexenil)metilamina, divinil tioéter, di(2-propenil)tioéter, di(3-butenil)tioéter, di(4-pentenil)tioéter, di(5-hexenil)tioéter, divinil dimetilsilano, di(2-propenil)dimetilsilano, di(3-butenil)dimetilsilano, di(4-pentenil)dimetilsilano y di(5-hexenil)dimetilsilano, típicamente que contienen 4 a 40 átomos de carbono.

10 Otros ejemplos de hidrocarbilo α,ω -dienos funcionalizados adecuados incluyen los compuestos de disiloxano tales como los isómeros 1,1 y 1,3 de divinil tetrametildisiloxano (al que también se hace referencia aquí como di(etan-1,2-diil)tetrametildisiloxano), di(2-propenil)tetrametildisiloxano, di(3-butenil)tetrametildisiloxano, di(4-pentenil)tetrametildisiloxano, di(5-hexenil)tetrametildisiloxano, di(6-heptenil)tetrametildisiloxano, di(7-octenil)tetrametildisiloxano, di(8-nonenil)tetrametildisiloxano, di(9-decenil)tetrametildisiloxano, diviniltetraetildisiloxano, di(2-propenil)tetraetildisiloxano, di(3-butenil)tetraetildisiloxano, di(4-pentenil)tetraetildisiloxano, di(5-hexenil)tetraetildisiloxano, di(6-heptenil)tetraetildisiloxano, di(7-octenil)tetraetildisiloxano, di(8-nonenil)tetraetildisiloxano y di(9-decenil)tetraetildisiloxano. Los respectivos restos R^2 que se derivarían de estos precursores son los isómeros 1,1 y 1,3 de di(etan-1,2-diil)tetrametildisiloxano, di(propan-1,3-diil)tetrametildisiloxano, di(butan-1,4-diil)tetrametildisiloxano, di(pentan-1,5-diil)tetrametildisiloxano, di(hexan-1,6-diil)tetrametildisiloxano, di(heptan-1,7-diil)tetrametildisiloxano, di(octan-1,8-diil)tetrametildisiloxano, di(non-1,9-diil)tetrametildisiloxano, di(decán-1,10-diil)tetrametildisiloxano, di(etan-1,2-diil)tetraetildisiloxano, di(propan-1,3-diil)tetraetildisiloxano, di(butan-1,4-diil)tetraetildisiloxano, di(pentan-1,5-diil)tetraetildisiloxano, di(hexan-1,6-diil)tetraetildisiloxano, di(heptan-1,7-diil)tetraetildisiloxano, di(octan-1,8-diil)tetraetildisiloxano, di(non-1,9-diil)tetraetildisiloxano y di(decán-1,10-diil)tetraetildisiloxano. En general, los restos R^2 tipo 1,1- y 1,3-di(ω -alquenil)-tetraalquildisiloxano adecuados pueden tener de 8 a 40 átomos de carbono, inclusive, o de 8 a 30 átomos de carbono, o de 8 a 20 átomos de carbono.

25 En este aspecto, se aprecia que pueden emplearse moléculas que contienen α,ω -dieno no simétricas, ejemplos de las cuales incluyen (3-butenil)(5-hexenil)éter y (2-propenil)(4-pentenil)etilamina. Estos precursores de hidrocarbilo α,ω -dieno funcionalizados también dar lugar a los correspondientes restos de tipo alquidilo que se derivan de la adición al dieno citado. Por ejemplo, di(3-butenil)éter formaría el enlazador de R^2 di(butdiil)éter correspondiente ilustrado a continuación.



30 Todas las especies que contienen α,ω -dieno descritas aquí proporcionan el resto tipo alquidilo correspondiente tras la adición al citado dieno, por ejemplo, el 1,3-dialquidiltetraalquildisiloxano que corresponde con el 1,3-di(ω -alquenil)tetraalquildisiloxano empleado.

La presente descripción también describe métodos de preparación de agentes de transferencia de cadena novedosos. Por ejemplo, se proporciona un procedimiento para preparar un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula:

35 $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$, donde M^A es Zn;

o un agregado del mismo, un derivado que contiene base de Lewis del mismo, o cualquier combinación de los mismos; comprendiendo el procedimiento:

40 proporcionar un α,ω -dieno que tiene la fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH=CH_2$, $O[(CH_2)_nCH=CH_2]_2$, $S[(CH_2)_nCH=CH_2]_2$, $R^A N[(CH_2)_nCH=CH_2]_2$, $(R^B)_2 Si[(CH_2)_nCH=CH_2]_2$, $(R^B)_3 Si O Si R^B [(CH_2)_nCH=CH_2]_2$ o $[Si(R^B)_2 (CH_2)_nCH=CH_2]_2 O$; donde n cada vez que aparece es independientemente un número entero de 0 a 20, inclusive; R^A es H o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive; y R^B cada vez que aparece es independientemente un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive;

poner en contacto el α,ω -dieno con un compuesto borohidruro que tiene la fórmula $(R^C)_2 BH$, donde R^C es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, para formar una primera composición; y

45 poner en contacto la primera composición con $M^A(R^{1A})(R^1)$ para formar una segunda composición que comprende el agente de transferencia de cadena;

donde R^{1A} cada vez que aparece está seleccionado independientemente de hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive, opcionalmente sustituido con al menos un haluro, amida, hidrocarbíl amida, dihidrocarbíl amida o hidrocarbíl óxido;

5 R^1 cada vez que aparece está seleccionado independientemente de hidrógeno, haluro, amida, hidrocarbilo, hidrocarbílamo, dihidrocarbílamo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilsulfuro, dihidrocarbilsulfido, tri(hidrocarbilo)sililo; estando cualquiera de los grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituido con al menos un haluro, amida, hidrocarbílamo, dihidrocarbílamo o hidrocarbiloóxido; y teniendo cada R^1 que contiene carbonos de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

10 R^2 cada vez que aparece está seleccionado independientemente de $(CH_2)_m$, $O[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $S[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $R^A N[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $(R^B)_2 Si[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $(R^B)_3 SiOSiR^B[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$ o $[Si(R^B)_2(CH_2)_nCH_2CH_2]_2O$; donde n cada vez que aparece es independientemente un número entero de 1 a 20, inclusive; m es un número entero de 2 a 20, inclusive; R^A es H o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive; y R^B cada vez que aparece es independientemente un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive; y N, como promedio, cada vez que aparece es un número de 5 a 150, inclusive.

El valor promedio de N puede controlarse ajustando la cantidad relativa de $M^A(R^{1A})(R^1)$ relativa a la cantidad calculada de α,ω -dieno o $(R^C)_2BH$ en la segunda composición.

15 De igual modo, también se proporciona un procedimiento para preparar un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula:

$R^{1B}[M^A-R^2-]_N M^A R^{1B}$, donde M^A es Zn;

o un agregado del mismo, un derivado que contiene base de Lewis del mismo, o cualquier combinación de los mismos; comprendiendo el procedimiento:

poner en contacto los CSA de la fórmula:

20 $R^{1A}[M^A-R^2-]_N M^A R^{1A}$, donde

R^{1A} cada vez que aparece está seleccionado independientemente de hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive, opcionalmente sustituido con al menos un haluro, amida, hidrocarbílamo, dihidrocarbílamo, o hidrocarbiloóxido; y con HR^{1B} para proporcionar un $R^{1B}[M^A-R^2-]_N M^A R^{1B}$;

donde

25 R^{1B} cada vez que aparece está seleccionado independientemente de haluro, amida, hidrocarbílamo, dihidrocarbílamo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilsulfuro, dihidrocarbilsulfido, tri(hidrocarbilo)sililo; estando cualquiera de los grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituido con al menos un haluro, amida, hidrocarbílamo, dihidrocarbílamo o hidrocarbiloóxido; y teniendo cada R^{1B} que contiene carbonos de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

30 En esta forma de realización, R^2 y N son como se han proporcionado antes para los CSA $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$. El valor promedio de N puede controlarse aquí también ajustando la cantidad relativa de $M^A(R^{1A})_2$ relativa a la cantidad calculada de α,ω -dieno o $(R^C)_2BH$ en la segunda composición.

35 Tal como se ilustra en los ejemplos, se proporcionan otros métodos para la preparación de CSA, por ejemplo, puede prepararse $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$ donde M^A es Zn, haciendo reaccionar un agente de transferencia de cadena de la fórmula $M^A[R^2]_2 M^A$ con un reaccionante que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2-]M^A R^1$. Es decir, el $R^1[M^A-R^2-]M^A R^1$ es un CSA de doble cabeza similar a los de fórmula $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$ proporcionados aquí.

40 En un aspecto, los copolímeros de bloque proporcionados por los métodos y CSA enseñados en la presente descripción pueden caracterizarse por distribuciones de peso molecular relativamente estrechas. Por ejemplo, polímeros que tienen distribución de peso molecular estrecha tienen un índice de polidispersidad (PDI = M_w/M_n) de 1,0 a 4,0, más generalmente de 1,05 a 3,5, o de 1,1 a 2,5. Por el contrario, polímeros considerados generalmente por tener ancha PDI incluyen aquellos con valores de PDI de 4,0 a 20 o de 2,0 a 10.

En un aspecto, la presente descripción abarca agentes de transferencia de cadena de doble cabeza que tienen la fórmula $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$, donde R^1 y R^2 se definen como se ha descrito en la presente memoria, y N cada vez que aparece puede ser un número entero de 5 a 150, inclusive.

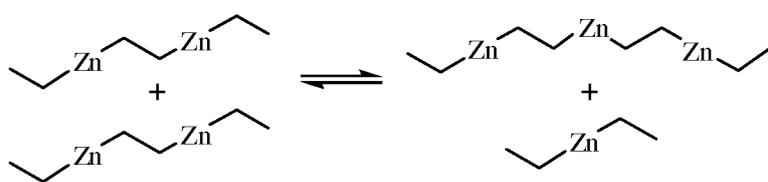
45 Sin pretender quedar limitado por una teoría, se piensa que los CSA de doble cabeza de la presente descripción, de la fórmula $R^1-[Zn-R^2-]_N Zn-R^1$ donde Q, la proporción de sitios R^2 (dos por R^2) a sitios R^1 (uno por R^1), es mayor que 1, forman en su mayoría polímeros multibloque de número impar. De nuevo, sin pretender quedar limitado por una teoría, esta característica se cree que afecta a la distribución de polímero tal que este no es multimodal, y tendrá una distribución de peso molecular más estrecha que polímeros que usan CSA de doble cabeza de la fórmula $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$, donde la proporción de sitios R^2 a sitios R^1 , Q es igual a 1.

50 Tal como se proporciona aquí, los agentes de transferencia de cadena de doble cabeza de la fórmula $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$ están caracterizados por tener valores de N entre 5 y 500. En un aspecto, el rápido cambio de temperatura ambiente de grupos de cinc-hidrocarbilo entre y junto con moléculas de dihidrocarbilo cinc puede usarse para ajustar el valor o intervalo de valores de N en los agentes de transferencia de cadena cuando M es cinc. Este aspecto de

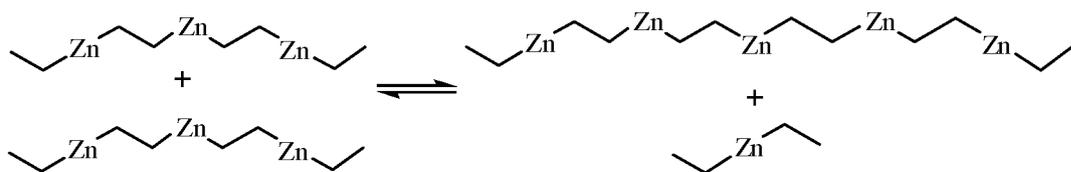
equilibrio rápido e irreversible se usa aquí como ventaja de síntesis por ejemplo, como se ilustra en el Esquema 1, donde una solución de $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]\text{ZnEt}$ establece un equilibrio y genera una solución que contiene una mezcla aproximadamente estadística de $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{ZnEt}$ y ZnEt_2 . De igual modo, el Esquema 2 ilustra cómo $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{ZnEt}$ en solución puede establecer equilibrios posteriores, por ejemplo, con otra molécula de $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{ZnEt}$ para formar $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_5\text{ZnEt}$ y ZnEt_2 . Estas reacciones son reversibles; por tanto, el valor de N puede reducirse combinando una cantidad conocida de ZnR^1_2 tal como un dialquil cinc, con una cantidad conocida del CSA de doble cabeza. Igualmente, el valor de N puede aumentarse disolviendo el agente de transferencia de cadena de cadena de cinc de doble cabeza en un disolvente tal como tolueno y colocando la solución a vacío. En este último caso, el ZnR^1_2 más volátil, por ejemplo, ZnEt_2 , se extrae mediante vacío, conduciendo el equilibrio desde valores menores de N hacia valores mayores de N.

La proporción de los restos R^2 a R^1 puede medirse por espectroscopía de RMN de ^1H y RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y usarse para determinar el valor promedio o intervalo de valores de N para el $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_N\text{ZnEt}$ preparado de este modo.

ESQUEMA 1



ESQUEMA 2



Los agentes de transferencia de cadena de la fórmula $\text{R}^1[\text{Zn-R}^2]_N\text{ZnR}^1$, pueden prepararse de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2. La selección de reaccionantes permite la variación en R^1 y R^2 , mientras que variables tales como la estequiometría de $(\text{R}^1)_2\text{M}^{\text{A}}$ o $(\text{R}^1)_3\text{M}^{\text{B}}$ a $\alpha,\omega\text{-Et}_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{BEt}_2$, selección del disolvente, la temperatura y el tiempo de reacción, permiten el ajuste de los valores aproximados de N en las fórmulas listadas. Por ejemplo, controlar la razón molar de $(\text{R}^1)_2\text{M}^{\text{A}}$ o $(\text{R}^1)_3\text{M}^{\text{B}}$ a $\alpha,\omega\text{-Et}_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{BEt}_2$ tal que haya menos de un exceso de 10 veces de cualquier reaccionante organometálico ($(\text{R}^1)_2\text{M}^{\text{A}}$ o $(\text{R}^1)_3\text{M}^{\text{B}}$) y menos de un exceso de 10 veces de reaccionante $\alpha,\omega\text{-Et}_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{BEt}_2$ puede proporcionar los agentes de transferencia de cadena deseados que tienen valores de N mayores de 5. En otro aspecto, controlar la estequiometría tal que sea menor de un exceso de 5 veces de cualquier reaccionante organometálico ($(\text{R}^1)_2\text{M}^{\text{A}}$ o $(\text{R}^1)_3\text{M}^{\text{B}}$) y menos de un exceso de reaccionante $\alpha,\omega\text{-Et}_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{BEt}_2$ puede proporcionar DH CSA con valores de N mayores de 1. Adicionalmente, los DH CSA con valores de N mayores de 5 pueden prepararse cuando la proporción molar de reaccionante organometálico ($(\text{R}^1)_2\text{M}^{\text{A}}$ o $(\text{R}^1)_3\text{M}^{\text{B}}$) a reaccionante $\alpha,\omega\text{-Et}_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{BEt}_2$ varía de 7:1 a 0,5:1, de 5:1 a 1:1, o de 4:1 a 2:1.

Las diversas etapas de transferencia de cadena y polimerización que pueden producirse usando tales CSA pueden comprenderse por referencia al documento WO 2007/035493. El experto apreciará que las diversas etapas ilustradas en el documento WO 2007/035493 y que se describen aquí pueden producirse en cualquier orden. Por ejemplo, seleccionando diferentes catalizadores con respecto a su capacidad o incapacidad para incorporar comonomero, o producir de otro modo polímeros distinguibles, los segmentos de polímeros formados por los respectivos catalizadores, poseerán propiedades físicas diferenciadas. En particular, en una forma de realización, puede prepararse fácilmente de este modo un copolímero de bloque que tenga al menos un bloque de polímero de etileno o propileno altamente cristalino caracterizado por poca o nula incorporación de comonomero y al menos otro bloque de un copolímero de etileno o propileno amorfo caracterizado por una mayor cantidad de incorporación de comonomero. El experto apreciará que empleando varios catalizadores, varios monómeros, varios agentes de transferencia de cadena (incluyendo los tipos de doble cabeza y de múltiple cabeza), varios reactores o condiciones de reacción variables, son obtenibles un gran número de combinaciones de productos de reacción.

El polímero producto proporcionado aquí puede recuperarse por terminación, tal como por reacción con agua u otra fuente de protones, o funcionalizarse, si se desea, formando vinilo, hidroxilo, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ionómero, u otros grupos terminales funcionales, especialmente para reemplazar el agente de transferencia de cadena. De forma alternativa, los segmentos de polímero pueden acoplarse con un agente de acoplamiento polifuncional, especialmente un agente de acoplamiento difuncional tal como diisocianato de tosilato,

diclorodimetilsilano o dicloruro de etileno, y recuperarse.

El experto apreciará fácilmente que el procedimiento anterior puede emplear un agente de transferencia dendrítico multicentro que inicialmente contiene 2, 3 o 4 o incluso más centros activos, dando lugar a la formación de mezclas poliméricas que contienen cierta cantidad de un polímero que tiene aproximadamente el doble, triple, cuádruple u otro múltiplo del peso molecular del resto de polímero y una morfología en estrella o ramificada, antes de la hidrólisis.

En un aspecto de la presente descripción, la velocidad de transferencia de cadena es equivalente a, o más rápida que la velocidad de terminación del polímero, por ejemplo, hasta 10 veces más rápida, o incluso hasta 100 veces más rápida, o más, que la velocidad de terminación del polímero y significativa respecto a la velocidad de polimerización. Esto permite la formación de cantidades significativas de cadenas de polímero terminadas con agentes de transferencia de cadena y capaces de una inserción de monómero continuada que conduce a cantidades significativas del polímero de mayor peso molecular.

Seleccionando diferentes agentes de transferencia de cadena o mezclas de agentes con un catalizador, alterando la composición de comonómero, temperatura, presión, agente de transferencia de cadena opcional tal como H₂, u otras condiciones de reacción en reactores separados o zonas de reacción que operan bajo condiciones de flujo pistón, pueden prepararse polímeros producto que tienen segmentos de densidad variable o concentración de comonómero variable, contenido en monómero y/u otra propiedad distinguible. Por ejemplo, en un procedimiento típico que emplea dos reactores de polimerización en solución continuos conectados en serie y que operan bajo condiciones de polimerización diferentes, los segmentos de polímero resultantes tendrán cada uno una distribución de peso molecular más probable característica de catalizadores de polimerización por coordinación de olefinas típicos, pero reflejarán las condiciones de polimerización diferentes de su formación. Además, determinadas cantidades de un copolímero al azar convencional pueden formarse también coincidiendo con la formación de la composición de polímero presente, dando lugar a una mezcla de resinas. Si se emplea un agente de transferencia relativamente rápido, se obtiene un copolímero que tiene longitudes de bloque más cortas pero composición más uniforme, con poca formación de copolímero al azar. Mediante la apropiada selección tanto de catalizador como de agente de transferencia multicentro, pueden obtenerse mezclas relativamente puras de dos polímeros que difieren en el peso molecular aproximadamente en un valor entero, copolímeros que contienen segmentos de polímero relativamente grandes o bloques que se aproximan a copolímeros de bloque verdaderos, o mezclas de los anteriores con más copolímeros al azar.

En otro aspecto de la presente descripción, pueden emplearse agentes de transferencia de cadena de cabeza sencilla en combinación con los agentes de transferencia de la invención. En este aspecto, agentes de transferencia de cadena de cabeza sencilla incluyen compuestos metálicos o complejos de metales de los Grupos 1-13, preferiblemente Grupo 1, 2, 12 o 13 de la Tabla Periódica de los Elementos. Aunque no están limitados por el tamaño de hidrocarbazo, CSA de cabeza sencilla adecuados incluyen normalmente compuestos de aluminio, galio o cinc sustituidos con hidrocarbilo que contienen de 1 a 20 carbonos o de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, y productos de reacción de los mismos con una fuente de protones. Grupos hidrocarbilo típicos incluyen grupos alquilo C₂₋₈ lineales o ramificados. En un aspecto, el CSA de cabeza sencilla incluye compuestos de trialkil aluminio, dialquil cinc, o combinaciones de los mismos, ejemplos de los cuales incluyen trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilcinc. Agentes de transferencia adicionales incluyen el producto o mezcla de reacción formado combinando al menos uno de los compuestos organometálicos anteriores, por ejemplo, un compuesto de tri(C₁₋₈)alquil aluminio o di(C₁₋₈)alquil cinc tal como trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio o dietilcinc, con una cantidad menor de la estequiométrica (relativa al número de grupos hidrocarbilo) de una amina secundaria o un compuesto hidroxilo, tal como bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina) o 2,6-difenilfenol. De forma deseable, se usa suficiente amina o reactivo de hidroxilo tal que quede un grupo hidrocarbilo por átomo metálico. Ejemplos de los productos de reacción primarios de las combinaciones anteriores más deseados para su uso en la presente descripción como agente de transferencia son n-octilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida), i-propilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido) y n-octilaluminio di(piridinil-2-metóxido), i-butilaluminio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilaluminio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilaluminio di(piridin-2-metóxido), i-butilaluminio bis(di(n-pentil)amida), n-octilaluminio bis(2,6-di-t-butilfenóxido), n-octilaluminio di(etil(1-naftil)amida), etilaluminio bis(t-butildimetilsilóxido), etilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida), etilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido), etilcinc (2,6-difenilfenóxido) y etilcinc (t-butóxido).

Los agentes de transferencia de cadena de doble cabeza de la invención, que incluyen compuestos de la fórmula general R¹[M^A-R²]_NM^AR¹, donde M^A es Zn, pueden incluir un resto R² divalente tal como un hidrocarbadiilo o grupos 1,3-dihidrocarbadiiltetralquildisiloxano. En este aspecto, R² puede estar seleccionado independientemente de etandiilo, 1,3-propandiilo, 1,4-butandiilo, 1,5-pentandiilo, 1,6-hexandiilo, 2,5-hexandiilo, 1,7-heptandiilo, 1,8-octandiilo, 1,9-nonandiilo y 1,10-decandiilo, incluyendo restos R² mayores. Además, R² también puede estar seleccionado independientemente de 1,3-etandiiltetrametildisiloxano, 1,3-(propan-1,3-diil)tetrametildisiloxano, 1,3-(butan-1,4-diil)tetrametildisiloxano, 1,3-(pentan-1,5-diil)tetrametildisiloxano, 1,3-(hexan-1,6-diil)tetrametildisiloxano, 1,3-(heptan-1,7-diil)tetrametildisiloxano, 1,3-(octan-1,8-diil)tetrametildisiloxano, 1,3-(propan-1,3-diil)tetraetildisiloxano,

1,3-(butan-1,4-diil)tetraetildisiloxano, 1,3-(pentan-1,5-diil)tetraetildisiloxano, 1,3-(hexan-1,6-diil)tetraetildisiloxano, 1,3-(heptan-2,7-diil)tetrametildisiloxano, 1,3-(octan-1,8-diil)tetraetildisiloxano o restos R² similares.

Entre otras cosas, la presente descripción proporciona una composición de catalizador y diversos métodos que incluyen al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transferencia de cadena dendrítico como se describe en la presente memoria. Catalizadores adecuados para su uso en los métodos y composiciones descritos en la presente memoria incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que se adapte para preparar polímeros de la composición o tipo deseados. Pueden emplearse tanto catalizadores heterogéneos como homogéneos. Ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen las composiciones bien conocidas de Ziegler-Natta, incluyendo haluros de metales del Grupo 4 y sus derivados, e incluyendo haluros de metales del Grupo 4 soportados en haluros de metales del Grupo 2 o haluros y alcóxidos mixtos, incluyendo los catalizadores bien conocidos basados en cromo o vanadio. Sin embargo, para facilitar el uso y producción de segmentos de polímero de peso molecular estrecho en solución, catalizadores especialmente útiles incluyen los catalizadores homogéneos que incluyen un compuesto organometálico relativamente puro o complejo metálico, especialmente compuestos o complejos basados en metales seleccionados de los Grupos 3-15 de la serie de los Lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos.

Catalizadores y precursores de catalizador adecuados para su uso en la presente invención incluyen los descritos en el documento WO2005/090427, en particular, los descritos comenzando en la página 25, línea 19 a página 55, línea 10. También se describen adecuados en los documentos US 2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7,355,089 B2; o WO 2009/012215.

Un aspecto de la presente descripción proporciona precursores de catalizador de polimerización particularmente útiles incluyendo pero sin limitarse a los listados como Catalizadores A1-A10 en la sección de Ejemplos de la presente descripción así como cualquier combinación de los mismos.

Los catalizadores que tienen propiedades de incorporación de comonómero altas también son conocidos por reincorporar *in situ* largas cadenas de olefinas preparadas que se originan por casualidad durante la polimerización a través de la eliminación de β -hidruro y terminación de cadena de polímero en crecimiento, u otro proceso. La concentración de tales olefinas de cadena larga se mejora particularmente mediante el uso de condiciones de polimerización en solución continua a altas conversiones, en especial conversiones de etileno de 95 por ciento o mayores, y más particularmente a conversiones de etileno de 97 por ciento o mayores. Bajo tales condiciones, puede reincorporarse en un polímero en crecimiento una cantidad pequeña pero detectable de polímero terminado en grupo vinilo, dando lugar a la formación de ramificaciones de cadena larga, es decir, ramificaciones de una longitud de carbono mayor que la que resultaría de otro comonómero añadido de forma deliberada. Por otro lado, tales cadenas reflejan la presencia de otros comonómeros en la mezcla de reacción. Es decir, las cadenas pueden incluir también ramificaciones de cadena corta o de cadena larga, dependiendo de la composición de comonómero de la mezcla de reacción. Sin embargo, la presencia de un agente de transferencia de cadena durante la polimerización puede limitar de forma grave la incidencia de ramificación de cadena larga puesto que la gran mayoría de las cadenas de polímero quedan unidas a especies de CSA y se evita que sufran eliminación de β -hidruro.

Cocatalizadores

Cada uno de los complejos metálicos (también denominados de forma indistinta aquí como procatalizadores o precursores de catalizador) pueden activarse para formar la composición de catalizador activa por combinación con un cocatalizador, preferiblemente un catión que forma cocatalizador, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Así, la descripción también proporciona el uso de al menos un cocatalizador en una composición de catalizador y diversos métodos, junto con al menos un precursor de catalizador de polimerización, y al menos un agente de transferencia de cadena descrito en la presente memoria.

Cocatalizadores que forman cationes adecuados incluyen los conocidos ya en la técnica para complejos de polimerización de olefinas. Ejemplos incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C₁₋₃₀, especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio- o tri(hidrocarbilo)boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o halogenado, más especialmente compuestos tri(aril)boro perfluorados y, más especialmente, tris(pentafluoro-fenil)borano; compuestos formadores de iones no poliméricos, compatibles, no coordinantes (incluyendo el uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes) en especial el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, sililio o sulfonio de aniones compatibles no coordinantes, o sales de ferroceno, plomo o plata de aniones compatibles, no coordinantes; y combinaciones de los cocatalizadores que forman cationes anteriores y técnicas. Los cocatalizadores activadores anteriores y las técnicas de activación se han descrito con anterioridad con respecto a diferentes complejos metálicos para polimerización de olefinas en las siguientes referencias: documentos EP-A-277,003; US 5,153,157; US 5,064,802; US 5,321,106; US 5,721,185; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,883,204; US 5,919,983; US 5,783,512; WO 99/15534 y WO 99/42467.

Combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de compuesto de alquil aluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20

carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, otras combinaciones de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un ácido de Lewis neutro sencillo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico pueden usarse como cocatalizadores de activación. Relaciones molares preferidas de complejo metálico:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano varían de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

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

Aniones preferidos son aquellos que contienen un único complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide que soporta carga, anión que es capaz de equilibrar de las especies catalíticas activas (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Además, dicho anión será suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como ésteres o nitrilos. Metales adecuados incluyen aluminio, oro y platino. Metaloides adecuados incluyen boro, fósforo y silicio. Compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo de metal o metaloide son, naturalmente, bien conocidos y muchos, en particular tales compuestos que tienen un único átomo de boro en la porción de anión, están disponibles de forma comercial.

En un aspecto, cocatalizadores adecuados pueden representarse por la siguiente fórmula general:

$(L^*-H)_g^+(A)^{g-}$, donde:

L^* es una base de Lewis neutra;

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

A^{g-} es un anión no coordinante, compatible que tiene una carga de g^- , y g es un número entero de 1 a 3.

Más particularmente, A^{g-} corresponde a la fórmula: $[MiQ_4]^{g-}$; donde:

Mi es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y

Q independientemente cada vez que aparece está seleccionado de hidruro, dialquil-amido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo sustituido por halo, hidrocarbiloxi sustituido por halo, y radicales sililhidrocarbilo sustituido por halo (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbiloxi perhalogenados y sililhidrocarbilo perhalogenados) cada Q tiene hasta 20 carbonos con la condición de que en no más de una aparición Q es haluro. Ejemplos de grupos Q hidrocarbiloóxido adecuados se describen en el documento US-A-5,296,433.

En una forma de realización más preferida, d es uno, es decir, el ion contrario tiene una carga negativa sencilla y es A^- . Cocatalizadores de activación que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de la presente descripción pueden representarse por la fórmula general:

$(L^*-H)^+(BQ_4)$; donde:

L^* es como se ha definido previamente;

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

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

Sales de bases de Lewis especialmente útiles son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialquilamonio que contienen uno o más grupos alquilo C_{12-40} . En este aspecto, por ejemplo, Q cada vez que aparece puede ser un grupo arilo fluorado, especialmente un grupo pentafluorofenilo.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de boro que pueden usarse como cocatalizador de activación en la preparación de los catalizadores mejorados de la presente descripción incluyen sales de amonio trisustituidas tales como:

- tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
 5 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetraquis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 10 tetraquis(4-(trisiopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamonio,
 15 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilamonio;
 una serie de sales de dialquil amonio tales como:
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadodecilamonio, y
 20 tetraquis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio;
 diversas sales de fosfonio trisustituidas tales como:
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilfosfonio, y
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;
 25 sales de oxonio disustituidas tales como:
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio, y
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxonio; y
 sales de sulfonio disustituidas tales como:
 30 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, y
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilsulfonio.

Además de este aspecto de la descripción, ejemplos de cationes $(L^*-H)^+$ útiles incluyen cationes metildiocadecilamonio, cationes dimetiloctadecilamonio y cationes amonio derivados de mezclas de trialquil aminas que contienen uno o dos grupos C_{14-18} .

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

$(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$, donde:

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

h es un número entero de 1 a 3; y

A^g y g son como se han definido previamente.

Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferroceno, ferroceno sustituido con hidrocarbilo, Ag⁺, o Pb⁺². Ejemplos particularmente útiles de A^g son aquellos aniones definidos previamente con respecto a los cocatalizadores de activación que contienen ácido de Brønsted, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

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

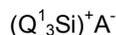


donde:

[C]⁺ es un ion carbenio C₁₋₂₀; y

es un anión no coordinante compatible que tiene una carga de -1. Por ejemplo, un ion carbenio que funciona bien es el catión tritilo, que es trifenilmetilio.

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



donde:

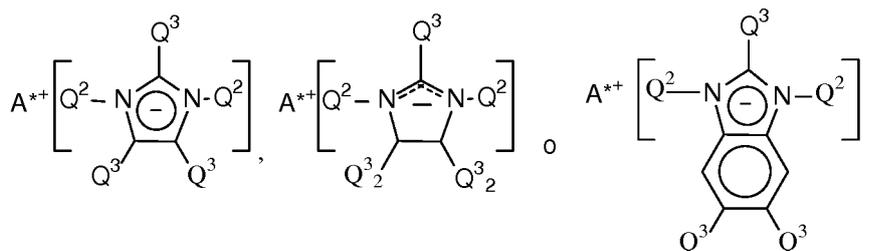
Q¹ es hidrocarbilo C₁₋₁₀, y A⁻ es como se ha definido previamente.

Cocatalizadores activadores de sal de sililio adecuados incluyen tetraquispentafluorofenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorofenilborato de trietilsililio, y aductos sustituidos con éter de los mismos. Las sales de sililio se han descrito anteriormente de forma general en *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1993, 383-384, así como en Lambert, J. B., et al., *Organometallics* 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como catalizadores activadores para catálisis de polimerización por adición también se describe en la patente de Estados Unidos número 5,625,087.

Determinados complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano también son catalizadores activadores eficaces y pueden usarse de acuerdo con la presente descripción. Tales cocatalizadores se describen en la patente de Estados Unidos número 5,296,433.

Cocatalizadores activadores adecuados para su uso en la presente memoria también incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también denominados aluminoxanos), en especial metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutil aluminio (MMAO), o isobutilalumoxano; alumoxanos modificados con ácido de Lewis, en especial alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o tri(hidrocarbilo)boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado y, lo más especialmente, alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Tales cocatalizadores se describen con anterioridad en las patentes de Estados Unidos números 6,214,760, 6,160,146, 6,140,521 y 6,696,379.

Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes a los que generalmente se hace referencia como aniones expandidos, descritos con detalle en la patente de Estados Unidos número 6,395,671, pueden emplearse adecuadamente para activar los complejos metálicos de la presente descripción para la polimerización de olefinas. En general, estos cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, benzimidazolida o benzimidazolida sustituida) pueden representarse como sigue:



donde:

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

Q³, independientemente cada vez que aparece, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo o sililo, (incluyendo por ejemplo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar hidrógeno, tal como alquilo C₁₋₂₀, y

Q² es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio).

- 5 Ejemplos de estos activadores de catalizador incluyen sales de trihidrocarbilonio, especialmente, sales metildi(alquil C₁₄₋₂₀)amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,

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

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

- 10 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,

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

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,

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

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

- 15 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,

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

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolida,

- 20 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolida,

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

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida,

- 25 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinida,

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

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

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

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

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

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515, tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Combinaciones de activadores también se contemplan por la descripción, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase, por ejemplo, el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de Estados Unidos números 5,153,157 y 5,453,410. Por ejemplo, y en términos generales, el documento WO 98/09996 describe compuestos activadores de catalizador con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento WO 03/10171 describe activadores de catalizador que son aductos de ácidos de Brønsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalizador se describen en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 5,849,852, 5,859,653 y 5,869,723, en el documento EP-A-615981, y en la publicación PCT WO 98/32775. Todos los activadores de catalizador anteriores así como cualquier otro activador conocido para catalizadores de metal de transición pueden emplearse solos o en combinación conforme a la presente descripción. En otro aspecto, sin embargo, el cocatalizador puede estar exento de alumoxano. En otro aspecto, por ejemplo, el cocatalizador puede estar exento de cualquier activador citado específicamente o clase de activadores como se describe en la presente memoria.

En otro aspecto, la proporción molar de catalizador/cocatalizador empleada varía generalmente de 1:10000 a 100:1, por ejemplo, de 1:5000 a 10:1, o de 1:1000 a 1:1. Alumoxano, cuando se usa por sí mismo como un cocatalizador activador, puede emplearse en gran cantidad, generalmente al menos 100 veces la cantidad de metal en una base molar.

- 5 Tris(pentafluorofenil)borano, cuando se usa como un cocatalizador activador puede emplearse generalmente en una proporción molar respecto al complejo metálico de desde 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1 lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1. El resto de cocatalizadores activadores se emplean generalmente en cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

- 10 En otro aspecto, los polímeros producto pueden contener al menos cierta cantidad de un polímero que contiene dos o más bloques o segmentos unidos por medio de un residuo de un agente de transferencia de cadena de la invención. En general, el producto comprende especies de polímero diferenciadas que tienen pesos moleculares diferentes, idealmente siendo los pesos moleculares mayores múltiplos enteros de los menores. Como norma general, el producto comprende un primer polímero que tiene un primer peso molecular y al menos cierta cantidad de un segundo polímero que tiene un peso molecular que es aproximadamente un múltiplo entero del peso molecular del primer polímero, donde el número entero es igual al número de centros de transferencia en el agente de transferencia. El polímero recuperado del presente procedimiento puede terminarse para formar polímeros convencionales, acoplados mediante el uso de un agente de acoplamiento polifuncional para formar copolímeros multibloque, incluyendo copolímeros hiperramificados o dendríméricos, o funcionalizados por conversión de residuo de los agentes de transferencia de doble cabeza o de múltiple cabeza en ésteres de ácido vinil-, hidroxil-, amina-, silano, ácido carboxílico-, éster de ácido carboxílico, ionómero, u otros grupos funcionales de acuerdo con técnicas conocidas.

Métodos de polimerización

- 25 En un aspecto de la presente descripción se proporciona un procedimiento y el polímero resultante, comprendiendo el procedimiento polimerizar uno o más monómeros olefínicos en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas y un agente de transferencia de la invención en un reactor o zona de polimerización causando de este modo la formación de al menos cierta cantidad de un polímero unido con el residuo del agente de transferencia de doble cabeza o múltiple cabeza.

- 30 En otro aspecto adicional, se proporciona un procedimiento y el polímero resultante, comprendiendo el procedimiento polimerizar uno o más monómeros olefínicos en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas y un agente de transferencia de la invención en un reactor o zona de polimerización causando de este modo la formación de al menos cierta cantidad de un polímero unido con el residuo del agente de transferencia de doble cabeza o múltiple cabeza en el reactor o zona; descargar el producto de reacción del primer reactor o zona a un segundo reactor o zona de polimerización que opera bajo condiciones de polimerización que son distinguibles de las del primer reactor o zona de polimerización; transferir al menos parte del polímero inicial unido con el residuo del agente de transferencia de doble cabeza o múltiple cabeza a un sitio de catalizador activo en el segundo reactor o zona de polimerización por medio de al menos uno de los restantes sitios de transferencia del agente de transferencia de doble cabeza o múltiple cabeza; y llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor o zona de polimerización de modo que se forma un segundo segmento de polímero unido a parte o todo el polímero inicial por medio de un residuo del agente de transferencia de doble cabeza o múltiple cabeza, teniendo el segundo segmento de polímero propiedades de polímero distinguibles del segmento de polímero inicial.

- 45 Durante la polimerización, la mezcla de reacción se pone en contacto con la composición de catalizador activado de acuerdo con cualquier condición de polimerización adecuada. El procedimiento puede caracterizarse generalmente por el uso de temperaturas y presiones elevadas. Puede emplearse hidrógeno como agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular de acuerdo con técnicas conocidas, si se desea. Como en otras polimerizaciones similares, generalmente es deseable que los monómeros y disolventes empleados sean de pureza suficientemente alta para que no se produzca desactivación del catalizador o terminación de cadena prematura. Puede emplearse cualquier técnica adecuada para la purificación de monómeros tal como desvolatilización a presión reducida, puesta en contacto con tamices moleculares o alúmina de alta superficie específica, o una combinación de los procedimientos anteriores.

- 50 Pueden emplearse soportes en los procedimientos presente, en especial en polimerizaciones en suspensión o en fase gaseosa. Soportes adecuados incluyen óxidos metálicos sólidos, en partículas, de elevada superficie específica, óxidos metaloides, o mezclas de los mismos (denominados aquí de forma indistinta como un óxido inorgánico). Ejemplos incluyen talco, sílice, óxidos de aluminio, de magnesio, de titanio, de circonio, Sn_2O_3 , aluminosilicatos, borosilicatos, arcillas y cualquier combinación o mezcla de los mismos. Soportes adecuados preferiblemente tienen una superficie específica determinada por porosimetría de nitrógeno usando el método B.E.T. de 10 a 1000 m^2/g , y preferiblemente de 100 a 600 m^2/g . El tamaño medio de partículas típicamente varía de 0,1 a 500 μm , preferiblemente de 1 a 200 μm , más preferiblemente 10 a 100 μm .

En un aspecto de la presente descripción, la composición de catalizador y soporte opcional puede secarse por pulverización o recuperarse de otro modo en forma sólida en partículas para proporcionar una composición que se

transporte y manipule de forma sencilla. Los métodos adecuados para secar por pulverización una suspensión que contiene líquido son bien conocidos en la técnica y se emplean de forma útil en la presente memoria. Técnicas preferidas para el secado por pulverización de composiciones de catalizador para su uso en la presente memoria se describen en las patentes de Estados Unidos números 5,648,310 y 5,672,669.

5 La polimerización se lleva a cabo de forma deseable como una polimerización continua, por ejemplo, una polimerización en solución continua, en la cual los componentes de catalizador, monómeros y opcionalmente disolvente, adyuvantes, depuradores y auxiliares de polimerización se suministran de forma continua a uno o más reactores o zonas y el polímero producto se extrae de forma continua de los mismos. En el ámbito de los términos "continuo" y "de forma continua" tal como se usan en este contexto se incluye aquellos procesos en los cuales hay adiciones intermitentes de reaccionantes y extracción de productos a intervalos regulares o irregulares pequeños, de modo que, en el tiempo, el procedimiento global es sustancialmente continuo. Aunque el agente de transferencia de cadena multicentro y agente de transferencia de cadena (si se usa) pueden añadirse en cualquier punto durante la polimerización incluyendo en el primer reactor o zona, a la salida o poco antes de la salida del primer reactor, entre el primer reactor o zona y cualquier reactor o zona subsiguiente, o incluso únicamente en el segundo reactor o zona, si está presente, ambos se añaden típicamente en las etapas iniciales de la polimerización. Si existe cualquier diferencia en monómeros, temperaturas, presiones u otras condiciones de polimerización en el reactor o entre dos o más reactores o zonas conectadas en serie, en los polímeros de la presente descripción pueden formarse segmentos de polímero de diferente composición tal como contenido de comonomero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regiorregularidad, u otras diferencias químicas o físicas, dentro de la misma molécula. En tal caso, el tamaño de cada segmento o bloque se determina por las condiciones de reacción de polímero, y típicamente es una distribución más probable de tamaños de polímero.

Si se emplean reactores múltiples, cada uno puede operarse independientemente bajo condiciones de polimerización a alta presión, en solución, en suspensión o en fase gaseosa. En una polimerización de múltiples zonas, todas las zonas operan bajo el mismo tipo de polimerización, tal como solución, suspensión, o fase gaseosa, pero, opcionalmente, en diferentes condiciones de proceso. Para un proceso de polimerización en solución, es deseable emplear dispersiones homogéneas de los componentes del catalizador en un diluyente líquido en el que el polímero es soluble bajo las condiciones de polimerización empleadas. Uno de tales procesos que utiliza un agente de dispersión de sílice extremadamente fina o similar para producir tal dispersión de catalizador homogéneo en la que normalmente, o bien el complejo metálico o bien el cocatalizador es solo poco soluble se describe en la patente de Estados Unidos número 5,783,512. Un proceso a alta presión se lleva a cabo normalmente a temperatura de 100°C a 400°C y a presiones por encima de 50 MPa (500 bar). Un proceso en suspensión usa típicamente un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas de desde 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la cual el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Por ejemplo, temperaturas típicas en una polimerización en suspensión varían de 30°C, generalmente de 60°C hasta 115°C, dependiendo del polímero que se prepara. Las presiones varían típicamente de la atmosférica (100 kPa) hasta 3,4 MPa (500 psi).

En todos los procedimientos anteriores, se emplean generalmente condiciones de polimerización continua o sustancialmente continua. El uso de tales condiciones de polimerización, especialmente procedimientos de polimerización en solución continuos permite el uso de temperaturas de reactor elevadas que dan como resultado una producción económica de los presentes copolímeros de bloque con elevados rendimientos y eficiencias.

El catalizador puede prepararse como una composición homogénea mediante adición del complejo metálico requerido o complejos múltiples a un disolvente en el que se llevará a cabo la polimerización o en un diluyente compatible con la mezcla de reacción final. El cocatalizador o activador deseado y, opcionalmente, un agente de transferencia puede combinarse con la composición de catalizador bien antes de, simultáneamente con, o después de la combinación del catalizador con los monómeros a polimerizar y cualquier diluyente de reacción adicional. De forma deseable, el agente de transferencia de la invención se añade al mismo tiempo.

En todas las ocasiones, los ingredientes individuales así como cualquier composición de catalizador activo se protegen del oxígeno, humedad y otros venenos para el catalizador. Por tanto, los componentes de catalizador, agente de transferencia multicentro, y catalizadores activados se preparan y almacenan en una atmósfera exenta de oxígeno y humedad, generalmente bajo un gas inerte, seco tal como nitrógeno.

Sin limitar en modo alguno el ámbito de la descripción, un medio para llevar a cabo tal procedimiento de polimerización es como sigue. En uno o más reactores de depósito bien agitado o de bucle que operan bajo condiciones de polimerización en solución, se introducen los monómeros a polimerizar continuamente junto con cualquier disolvente o diluyente en una parte del reactor. El reactor contiene una fase líquida relativamente homogénea compuesta sustancialmente de monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. Disolventes preferidos incluyen compuestos hidrocarbonados C₄₋₁₀ o mezclas de los mismos, especialmente alcanos tales como hexanos o mezclas de alcanos, así como uno o más de los monómeros empleados en la polimerización. Ejemplos de reactores de bucle adecuados y una diversidad de condiciones de operación adecuadas para uso con los mismos, que operan en serie, se encuentran en las patentes de Estados Unidos números 5,977,251, 6,319,989 y 6,683,149.

El catalizador junto con cocatalizador y agente de transferencia de la invención se introducen de forma continua o intermitente en la fase líquida del reactor o cualquier porción reciclada del mismo como mínimo en una localización. La temperatura y presión del reactor pueden controlarse, por ejemplo, ajustando la proporción de disolvente/monómero o la velocidad de adición de catalizador, así como mediante el uso de serpentines de enfriamiento o calentamiento, camisas, o ambos. La velocidad de polimerización puede controlarse mediante la velocidad de adición de catalizador. El contenido de un monómero dado en el polímero producto está influenciado por la proporción de monómeros en el reactor, que se controla manipulando las respectivas velocidades de alimentación de estos componentes al reactor. El peso molecular del polímero producto se controla, opcionalmente, controlando otras variables de polimerización, tales como la temperatura, concentración de monómero, o por el agente de transferencia multicentro previamente citado, o un agente de terminación de cadena tal como hidrógeno, como es bien conocido en la técnica.

En un aspecto de la descripción, un segundo reactor está conectado a la descarga de un primer reactor, opcionalmente por medio de un conducto u otro medio de transferencia, tal que la mezcla de reacción preparada en el primer reactor se descarga al segundo reactor sin terminación sustancial del crecimiento de polímero. Entre el primer y segundo reactor, puede establecerse un diferencial de al menos una condición de proceso. Generalmente para uso en la formación de un copolímero de dos o más monómeros, la diferencia es la presencia o ausencia de uno o más comonómeros o una diferencia en la concentración de comonómero. Pueden disponerse además reactores adicionales, cada uno dispuesto de una forma similar al segundo reactor en la serie. La polimerización posterior se finaliza poniendo en contacto el efluente del reactor con un agente que mata el catalizador tal como agua, vapor o un alcohol o con un agente de acoplamiento si se desea un producto de reacción acoplado.

El polímero producto resultante se recupera por evaporación de los componentes volátiles de la mezcla de reacción tal como monómero(s) residual(es) o diluyente a presión reducida y, si fuera necesario, llevando a cabo una posterior desvolatilización en equipo tal como una extrusora desvolatilizadora. En un procedimiento continuo el tiempo medio de residencia del catalizador y polímero en el reactor varía generalmente de 5 minutos a 8 horas, por ejemplo, de 10 minutos a 6 horas.

En otro aspecto de la presente descripción, alternativamente, la polimerización anterior puede llevarse a cabo en un reactor de flujo pistón opcionalmente con un monómero, catalizador, agente de transferencia multicentro, temperatura u otro gradiente establecido entre diferentes zonas o regiones del mismo, opcionalmente además acompañado por adición separada de catalizadores y/o agentes de transferencia de cadena, y operando bajo condiciones de polimerización adiabáticas o no adiabáticas.

En otro aspecto adicional, la composición de catalizador puede también prepararse y emplearse como un catalizador heterogéneo adsorbiendo los componentes requeridos en un sólido en forma de partículas inorgánico u orgánico inerte, como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, puede prepararse un catalizador heterogéneo mediante coprecipitación del complejo metálico y el producto de reacción en un compuesto inorgánico inerte y un activador que contiene hidrógeno activo, especialmente el producto de reacción de un compuesto de tri(alquil C₁₋₄) aluminio y una sal de amonio de un hidroxiariltris(pentafluorofenil)borato, tal como una sal de amonio de (4-hidroxi-3,5-diterciario-butilfenil)tris(pentafluorofenil)borato. Cuando se prepara en forma heterogénea o soportada, la composición de catalizador puede emplearse en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Como una limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el polímero producto es sustancialmente insoluble. Generalmente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más compuestos hidrocarbonados con menos de 5 átomos de carbono. Si se desea, pueden usarse en todo o en parte como diluyente compuestos hidrocarbonados saturados tales como etano, propano o butano. Como con una polimerización en solución, el comonómero de α -olefina o una combinación de diferentes comonómeros de α -olefina pueden usarse en todo o parte del diluyente. Lo más preferiblemente al menos una parte mayoritaria del diluyente comprende el monómero o monómeros de α -olefina a polimerizar.

En este aspecto, para uso en procedimientos de polimerización en fase gaseosa, el material soporte y el catalizador resultante pueden tener típicamente un diámetro medio de partículas de 20 a 200 μm , generalmente de 30 μm a 150 μm , y típicamente de 50 μm a 100 μm . Para uso en procedimientos de polimerización en suspensión, el soporte puede tener un diámetro medio de partículas de 1 μm a 200 μm , generalmente de 5 μm a 100 μm , y típicamente de 10 μm a 80 μm .

Procedimientos de polimerización en fase gaseosa adecuados para uso en la presente memoria son sustancialmente similares a procedimientos conocidos usados comercialmente a gran escala para la elaboración de polipropileno, copolímeros de etilen/ α -olefina, y otros polímeros olefínicos. El procedimiento en fase gaseosa empleado puede ser, por ejemplo, del tipo que emplea un lecho mecánicamente agitado o un lecho fluidizado con gas como zona de reacción de polimerización. Se prefiere el procedimiento en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor de polimerización cilíndrico vertical que contiene un lecho fluidizado de partículas de polimerización soportadas o suspendidas por encima de una placa perforada o rejilla de fluidización, mediante un flujo de gas de fluidización. Procedimientos en fase gaseosa adecuados que son adaptables para usar en procedimiento de la presente descripción se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 4,588,790; 4,543,399; 5,352,749; 5,436,304; 5,405,922; 5,462,999; 5,461,123; 5,453,471; 5,032,562; 5,028,670; 5,473,028; 5,106,804; 5,556,238; 5,541,270; 5,608,019; y 5,616,661.

El uso de derivados funcionalizados de polímeros también está incluido en la presente descripción. Ejemplos incluyen polímeros metalados en los que el metal es el residuo del catalizador o agente de transferencia de cadena empleado, así como otros derivados de los mismos. Debido a que una fracción sustancial del producto polimérico que sale del reactor está terminada con el agente de transferencia multicentro, es relativamente fácil una posterior funcionalización. Las especies de polímero metalado pueden utilizarse en reacciones químicas bien conocidas tales como las adecuadas para otros compuestos de alquil-aluminio, alquil-galio, alquil-cinc o alquil-Grupo 1 para formar polímeros producto terminados en amina, hidroxí, epoxi, silano, vinilo u otros grupos funcionales. Ejemplos de técnicas de reacción adecuadas que son adaptables para uso en la presente memoria se describen en Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1 y 2, (1980), y otros textos convencionales en síntesis organometálica y orgánica.

Polímeros producto

Utilizando los procedimientos de polimerización descritos aquí, se preparan fácilmente composiciones de polímero novedosas, incluyendo copolímeros de bloque de uno o más monómeros olefínicos que tienen la presente distribución de peso molecular. Polímeros deseables comprenden en forma polimerizada al menos un monómero seleccionado de etileno, propileno y 4-metil-1-penteno. De forma muy deseable, los polímeros son interpolímeros que comprenden en forma polimerizada etileno, propileno o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero de α -olefina C_{2-20} diferente, y opcionalmente uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Comonómeros adecuados están seleccionados de diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos de vinilo halogenados, compuestos aromáticos de vinilideno, y combinaciones de los mismos. Polímeros generalmente preferidos son interpolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexano o 1-octeno. De forma deseable, las composiciones de polimerización descritas aquí tienen un contenido en etileno de 1 a 99 por ciento, un contenido en dieno de 0 a 10 por ciento, y un contenido en estireno y/u α -olefina C_{3-8} de 99 a 1 por ciento, basado en el peso total del polímero. Típicamente, los polímeros de la descripción tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) de 10.000 a 2.500.000.

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

Los polímeros de acuerdo con la presente descripción pueden diferenciarse de copolímeros al azar convencionales, mezclas físicas de polímeros y copolímeros de bloque preparados por adición secuencial de monómeros, catalizadores fluxionales, o por técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica, por, entre otras cosas, sus estrechas distribuciones de peso molecular. En este aspecto, por ejemplo, la composición de polímero preparada de acuerdo con la presente descripción puede caracterizarse por un índice de polidispersidad (PDI) de 1,5 a 3,0. Por ejemplo, el índice de polidispersidad (PDI) de la composición de polímero puede variar de 1,5 a 2,8, de 1,5 a 2,5, o de 1,5 a 2,3.

Si están presentes, las regiones o bloques separados en cada polímero son relativamente uniformes, dependiendo de la uniformidad de las condiciones del reactor, y químicamente diferenciados entre sí. Es decir, la distribución de comonómero, tacticidad u otra propiedad de segmento en el polímero son relativamente uniformes en el mismo bloque o segmento. Sin embargo, la longitud promedio de bloque puede ser una distribución estrecha, aunque no es necesariamente así. La longitud promedio de bloque también puede ser una distribución más probable.

En otro aspecto, el polímero resultante puede ser lineal o contener uno o más centros de ramificación, dependiendo de si se emplea un agente de transferencia de dos centros, tres centros o más centros. De forma deseable, estos interpolímeros pueden caracterizarse por bloques o segmentos terminales de polímero que tienen mayor tacticidad o cristalinidad de al menos algunos bloques o segmento restantes. Incluso de forma más deseable, el polímero puede ser un copolímero tribloque que contiene un bloque o segmento de polímero central que es relativamente amorfo o incluso elastomérico.

En otro aspecto más, el agente de transferencia de la invención puede ser un agente de transferencia de tres centros y los polímeros resultantes se caracterizan por la presencia de ramificación de cadena larga. En este aspecto, se proporciona un método para generar ramificaciones de cadena larga en polímeros olefínicos sin el uso de un grupo funcional polimerizable, tal como un grupo vinilo. En lugar de ello, el punto de ramificación LCB (del inglés, Long Chain Branching) puede ser el residuo de tal MSA de tres centros. Debido a que la extensión de la LCB en el polímero puede controlarse por adición del MSA de tres centros a una reacción de polimerización a la velocidad deseada el procedimiento resultante es ventajoso sobre los procedimientos de la técnica anterior.

En otro aspecto adicional de la presente descripción, se proporciona una composición de polímero que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico, preferiblemente un homopolímero de etileno o de propileno y/o un copolímero de etileno o propileno con uno o más comonómeros copolimerizables, y (2) un polímero o combinación de polímeros

de acuerdo con la presente descripción o preparado de acuerdo con el procedimiento descrito aquí.

Los polímeros producto de la invención incluyen combinaciones de dos o más polímeros que comprenden regiones o segmentos (bloques) de diferente composición química. Además, al menos uno de los constituyentes de la combinación de polímero puede contener un grupo enlazador que es el residuo de un agente de transferencia de la invención, causando que el polímero posea determinadas propiedades físicas.

Pueden incorporarse diversos aditivos de forma útil en las composiciones de la presente invención en cantidades que no resten propiedades a la composición resultante. Estos aditivos incluyen, por ejemplo, agentes de refuerzo, cargas, incluyendo materiales conductores y no conductores, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes térmicos y frente a la radiación, colorantes, diluyentes, agentes de reticulación, agentes de soplado, plastificantes, retardadores de la llama, agentes antigoteo, lubricantes, aditivos de deslizamiento, auxiliares antibloqueo, suavizantes, ceras, pigmentos y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

Aplicaciones y usos finales

Estos productos poliméricos y mezclas que comprenden estos productos poliméricos se pueden usar de forma útil en la preparación de artículos sólidos tales como productos de moldeo, películas, láminas y objetos espumados por procedimientos de moldeo, extrusión u otro tipo, y son útiles como componentes o ingredientes en adhesivos, laminados, mezclas poliméricas y otros usos finales. Los productos resultantes también pueden usarse en la elaboración de componentes para automóviles, tales como perfiles, amortiguadores y partes del guarnecido; materiales de envasado; aislamientos de cables eléctricos; y otras numerosas aplicaciones. La composición de polímero de esta descripción puede emplearse en una diversidad de procedimientos de elaboración de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, incluyendo objetos que contienen al menos una capa de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa preparada por procedimientos de revestimiento por colada, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden los presentes polímeros incluyen mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos y aditivos, incluyendo los agentes de refuerzo, cargas, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes térmicos y lumínicos, colorantes, diluyentes, agentes de reticulación, agentes de soplado, plastificantes, retardadores de la llama, agentes antigoteo, lubricantes, aditivos de deslizamiento, auxiliares antibloqueo, antidegradantes, suavizantes, ceras y pigmentos previamente citados.

Las fibras que se pueden preparar a partir de los presentes polímeros o mezclas incluyen fibras cortas, estopa, multi-componente, cubierta/núcleo, trenzadas y mono-filamento. Los procedimientos apropiados de formación de fibras incluyen técnicas de consolidado por centrifugado, fusión - soplado, tal como se describen en las patentes de Estados Unidos 4,430,563, 4,663,220, 4,668,566 y 4,322,027, fibras hiladas por gel como se describe en la patente de Estados Unidos 4,413,110, materiales textiles tejidos y no tejidos, como se describe en la patente de Estados Unidos 3,485,706 o estructuras preparadas a partir de dichas fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, productos termoconformados, formas sometidas a extrusión, incluyendo extrusiones de perfil y coextrusiones, productos sometidos a calandrado e hilos o fibras estirados, trenzados y corrugados. Los nuevos polímeros descritos en la presente memoria también resultan útiles para operaciones de revestimiento de alambres y cables, así como también en extrusión de láminas para operaciones de conformado a vacío, y conformado de productos moldeados, incluyendo el uso de moldeo por inyección, procesos de moldeo por soplado o procesos de roto-moldeo. También se pueden formar las composiciones que comprenden los polímeros de olefina para dar lugar a productos elaborados tales como los mencionados previamente usando técnicas convencionales de procesado de poliolefinas que son bien conocidas para los expertos en la técnica del procesado de poliolefinas.

También se pueden formar dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los presentes polímeros o formulaciones que comprenden los mismos. También se pueden conformar espumas multi-celulares que contienen los polímeros descritos en la presente memoria, usando, por ejemplo, los procedimientos descritos en el documento WO 04/021622. También se pueden reticular los polímeros por medio de cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulación. Los polímeros también se pueden modificar químicamente, tal como por medio de injertado (por ejemplo, mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos u otro agente de injertado), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

Los polímeros apropiados para mezclar con los polímeros preparados de acuerdo con la presente descripción incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos que incluyen polímeros naturales y sintéticos. Polímeros ejemplo para mezclar incluyen polipropileno (tanto polipropileno modificado para impactos, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros al azar de etileno/propileno), diferentes tipos de polietileno, incluyendo LDPE de radicales libres de alta presión, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "de reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno), tal como los productos descritos en las patentes de Estados Unidos números 6,545,088, 6,538,070, 6,566,446, 5,844,045, 5,869,575 y 6,448,341, etileno-acetato de -vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impactos, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos tales como plastómeros de olefinas y elastómeros, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la designación comercial de VERSIFY™ disponibles

en The Dow Chemical Company y VISTAMAXX™ disponible en ExxonMobil) pueden ser también útiles como componentes de las mezclas que contienen la presente composición de polímero.

Las mezclas se pueden preparar por medio de mezcla o amasado de los respectivos componentes a una temperatura de alrededor o por encima de la temperatura del punto de fusión de uno o de ambos de los componentes. Para la mayoría de las composiciones de la presente invención, esta temperatura puede estar por encima de 130°C, 145°C, e incluso por encima de 150°C. Se puede emplear equipamiento típico de mezcla o amasado de polímeros que sea capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y la plastificación de la mezcla en estado fundido. Este incluye molinos, amasadores, dispositivos de extrusión (tanto de husillo sencillo como de husillo doble), dispositivos de mezcla de Banbury y dispositivos de calandrado. La secuencia de mezcla y el método pueden depender de la composición final. También se puede emplear una combinación de dispositivos de mezcla de Banbury por lotes y dispositivos de mezclas continuos, tal como un dispositivo de mezcla de Banbury seguido de un dispositivo de mezcla de molinos seguido de un dispositivo de extrusión.

Las composiciones de mezcla pueden contener aceites de procesamiento, plastificantes y auxiliares de procesamiento. Algunos aceites de procesamiento de caucho y aceites de procesamiento parafínicos, nafténicos o aromáticos son todos adecuados para uso. En general, se emplean de 0 a 150 partes, más típicamente 0 a 100 partes y, lo más típicamente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de composición de polímero total. Mayores cantidades de aceite pueden tender a mejorar el procesamiento del producto resultante a costa de alguna propiedad física. Otros auxiliares de procesamiento incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de cinc, poli(alcoholes) incluyendo glicoles, (poli)alcohol éteres, incluyendo glicol éteres, (poli)ésteres, incluyendo (poli)glicol éteres, y sales de metales, especialmente de metales del Grupo 1 o 2 o cinc, y derivados de sales de los mismos.

Las composiciones de acuerdo con la presente descripción pueden contener también antiozonizantes y antioxidantes que son conocidos por un experto en la técnica. Los antiozonizantes pueden ser protectores físicos tales como materiales céreos que salen a la superficie y protegen la pieza del oxígeno u ozono o pueden ser protectores químicos que reaccionan con oxígeno u ozono. Protectores químicos adecuados incluyen fenoles estirenados, fenol butilado octilado, di(dimetilbencil) fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados de p-cresol y dicitropentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes tioéster y mezclas de los mismos. Algunas marcas comerciales representativas de tales productos son antioxidante Wingstay™ S, antioxidante Polystay™ 100, antioxidante Polystay™ 100 AZ, antioxidante Polystay™ 200, antioxidante Wingstay™ L, antioxidante Wingstay™ LHLS, antioxidante Wingstay™ K, antioxidante Wingstay™ 29, antioxidante Wingstay™ SN-1, antioxidante y antioxidantes Irganox™. En algunas aplicaciones, los antioxidantes y antiozonizantes usados serán típicamente aquellos que no manchan y no migran.

Para proporcionar estabilidad adicional contra la radiación UV pueden usarse también estabilizadores de radiación de amina impedida (HALS) y absorbedores UV. Ejemplos adecuados incluyen Tinuvin™ 123, Tinuvin™ 144, Tinuvin™ 622, Tinuvin™ 765, Tinuvin™ 770 y Tinuvin™ 780, disponibles de Ciba Specialty Chemicals, y Chemisorb™ T944, disponible de Cytex Plastics, Houston, TX, Estados Unidos de América. Adicionalmente puede incluirse un ácido de Lewis con un compuesto HALS con el fin de conseguir una calidad superficial superior, como se describe en la patente de Estados Unidos 6,051,681.

Para algunas composiciones, pueden emplearse otros procedimientos de mezcla para predispersar los antioxidantes, antiozonizantes, pigmentos, absorbedores UV y/o estabilizadores de radiación para formar una carga maestra, y seguidamente formar mezclas de polímeros a partir de la misma.

Determinadas composiciones de acuerdo con la descripción, en especial las que contienen el residuo de un comonomero de dieno conjugado, pueden reticularse seguidamente para formar composiciones curadas. Agentes de reticulación adecuados (también denominados agentes de curado o de vulcanizado) para su uso en la presente descripción incluyen compuestos a base de azufre, a base de peróxido o a base de fenoles. Ejemplos de los materiales anteriores se encuentran en la técnica, incluyendo las patentes de Estados Unidos números 3,758,643, 3,806,558, 5,051,478, 4,104,210, 4,130,535, 4,202,801, 4,271,049, 4,340,684, 4,250,273, 4,927,882, 4,311,628 y 5,248,729.

Cuando se emplean agentes de curado a base de azufre, pueden usarse también aceleradores y activadores de curado. Los aceleradores se usan para controlar el tiempo y/o temperatura requeridos para la vulcanización dinámica y para mejorar las propiedades del artículo reticulado resultante. En una forma de realización, se usa un único acelerador o acelerador primario. El acelerador(es) primario(s) puede(n) usarse en cantidades totales que varían de 0,5 a 4, típicamente 0,8 a 1,5, phr, basado en el peso de la composición total. En otra forma de realización, pueden usarse combinaciones de un acelerador primario y uno secundario, usándose el acelerador secundario en cantidades menores, tales como 0,05 a 3 phr, con el fin de activar y mejorar las propiedades del artículo curado. Combinaciones de aceleradores producen generalmente artículos que tienen propiedades que son algo mejores que las producidas por el uso de un único acelerador. Además, pueden usarse aceleradores de acción retardada que no se ven afectados por temperaturas de procesamiento normales produciendo aun un curado satisfactorio a temperaturas de vulcanización ordinarias. Podrían usarse también retardadores de vulcanización. Tipos adecuados de

aceleradores que pueden usarse como se describe en la presente memoria son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. En otro aspecto, típicamente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario es típicamente un compuesto de guanidina, ditiocarbamato o tiuram. También pueden usarse determinados auxiliares de procesado y activadores de curado tales como ácido esteárico y ZnO. Cuando se usan agentes de curado a base de peróxidos, pueden usarse combinados con los mismos coactivadores o coagentes. Coagentes adecuados incluyen triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialilo (TAC), isocianurato de trialilo (TAIC), entre otros. El uso de reticuladores de peróxido y coagentes opcionales usados para la vulcanización dinámica parcial o completa se conoce en la técnica y se describe, por ejemplo, en la publicación, "Peroxide Vulcanization of Elastomers", Vol. 74, N.º 3, Julio-Agosto 2001.

El grado de reticulación en una composición curada de acuerdo con la descripción puede medirse disolviendo la composición en un disolvente durante un tiempo especificado, y calculando el porcentaje de gel o caucho que no puede extraerse. El porcentaje de gel aumenta normalmente con el aumento de los niveles de reticulación. Para artículos curados de acuerdo con la presente descripción, el porcentaje de gel está deseablemente en el intervalo de 5 a 100 por ciento.

Las presentes composiciones y mezclas de las mismas pueden poseer también de forma única propiedades de resistencia en estado fundido mejoradas debido a la presencia del componente de alto peso molecular y distribución única de peso molecular, permitiendo de este modo que las presentes composiciones y mezclas de las mismas se empleen de forma útil en espumas y en aplicaciones de termoconformado donde se desea elevada resistencia en estado fundido.

Las composiciones termoplásticas de acuerdo con la presente descripción pueden también contener cargas orgánicas o inorgánicas u otros aditivos tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (incluyendo nailon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras de metal, hilos, mallas, escamas o partículas, silicatos en forma de capas expansibles, fosfatos o carbonatos, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, filamentos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas que incluyen nanotubos o nanofibras, volastonita, grafito, zeolitas y cerámicas, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio u óxidos de titanio. También se pueden emplear aceites a base de silano u otros agentes de acoplamiento para una unión mejor de la sustancia de la carga. Otros aditivos adecuados incluyen agentes de pegajosidad; aceites, incluyendo aceites parafínicos o nafténicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros de acuerdo con la presente descripción.

Las composiciones de polímero de la presente invención, incluyendo las mezclas anteriores se pueden procesar por medio de técnicas de moldeo convencionales tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoconformado, moldeo de pasta, sobremoldeo, moldeo de inserto, moldeo por soplado y otras técnicas. Las películas, incluyendo las películas multicapa, se pueden producir por medio de procesos de colada o de estirado, incluyendo procesos de película soplada.

Otros aspectos

Se describen diversos elementos, aspectos, características y/o formas de realización adicionales de la presente descripción. Para reacciones de polimerización que emplean un CSA como el que se describe aquí, las reacciones pueden llevarse a cabo en un reactor discontinuo con etileno y propileno, por ejemplo, junto con un catalizador activado. Etileno tiene sustancialmente mayor reactividad que propileno en tales polimerizaciones; por tanto, típicamente se añade propileno en exceso y la reacción se desplaza más allá del consumo total del etileno. En este aspecto, la morfología del polímero final está caracterizada por contener un segmento de caucho de etileno/propileno con propileno isotáctico en cada extremo.

Además, pueden usarse reaccionantes tales como dietil cinc o restos de CSA de sitio sencillo en cantidades variables en los métodos y procedimientos de la presente descripción para crear falta de homogeneidad en el polímero. En este aspecto, el grado relativo de falta de homogeneidad puede controlarse añadiendo más o menos dietil cinc al reactor. Pueden añadirse bloques adicionales al extremo del polímero, por ejemplo, mediante adición de otro monómero o transfiriendo la mezcla de reacción a otro reactor.

En general y en otros aspectos, pueden prepararse CSA de cinc de doble cabeza a partir de cualquier estructura precursora que contenga dos grupos vinilo terminales, y puede usarse para la polimerización con tal que el enlazador no evite el proceso de polimerización de olefina. Por ejemplo, el enlazador puede ser el producto derivado de 1,3-divinitetrametildisiloxano.

El CSA de cinc de doble cabeza también puede prepararse a partir de cualquier estructura precursora que contenga dos grupos alquil-haluro. Aunque muchos de los CSA de doble cabeza descritos aquí son poliméricos, no es necesario un CSA polimérico u oligomérico, como se muestra. Por ejemplo, la adición de un "remate" que contiene azufre, fósforo, nitrógeno u oxígeno al CSA también puede conducir a la arquitectura de polímero deseada. Por ejemplo, un CSA que contiene Arilo-O-Zn-alcandiilo-Zn-O-Arilo, donde Arilo es cualquier grupo arilo sustituido o no sustituido que es compatible con el procedimiento de polimerización de olefina, también puede funcionar del mismo

modo que un CSA de doble cabeza polimérico y puede ser especialmente útil en condiciones de proceso que no sean ideales para los CSA poliméricos u oligoméricos descritos aquí.

Otro aspecto de la descripción proporciona el catalizador y activador (o catalizador activado) y CSA que se alimentan a un reactor continuo que contiene etileno y propileno en exceso, que son polimerizados para formar un caucho. El reactor continuo puede alimentar un tubo en el que el etileno se retira o consume, y se forma polipropileno cristalino. Esta polimerización de propileno transcurre para formar un tribloque compuesto por un bloque central de caucho, rematado en cada extremo con un bloque de extremo de polipropileno cristalino. El procedimiento también puede ejecutarse en reactores discontinuos múltiples para formar multibloques. Por ejemplo, ejecutando el procedimiento en dos reactores sería de esperar que conduzca a un tribloque simétrico. El procedimiento también puede permitir la formación de diferentes tipos de polímeros de olefina. En general, los procedimientos, métodos y CSA descritos en la presente memoria pueden extenderse a una diversidad de monómeros para proporcionar copolímeros multibloque que abarcan una amplia distribución de propiedades de la composición de polímero.

Métodos de prueba

En un aspecto de la descripción anterior y los ejemplos siguientes, las técnicas de análisis siguientes pueden emplearse para caracterizar el polímero resultante.

Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares se determinan por técnicas de análisis óptico incluyendo cromatografía de exclusión molecular con separación acoplada con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (GPC-LALLS) como se describe por Rudin, A., "Modern Methods of Polymer Characterization", John Wiley & Sons, Nueva York (1991) páginas 103-112.

Método CRYSTAF estándar

Se determinan las distribuciones de ramificaciones por fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en PolymerChar, Valencia, España. Se disuelven las muestras en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/ml) durante 1 hora y se estabilizan a 95°C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo varían de 95 a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0,2°C/min. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de solución de polímero. La concentración soluble acumulada se mide a medida que el polímero cristaliza al disminuir la temperatura. La derivada analítica del perfil acumulativo refleja la distribución de las ramificaciones de cadena corta del polímero. Se identifican la temperatura y el área del pico obtenido por CRYSTAF mediante el módulo de análisis de picos incluido en el programa informático CRYSTAF Software (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de búsqueda de picos de CRYSTAF identifica la temperatura del pico como el máximo de dW/dT y el área entre las inflexiones positivas mayores a ambos lados del pico identificado en la curva derivada.

Método DSC estándar

Los resultados de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determinan usando un TAI modelo Q1000 DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un módulo de automuestreo. Se usa una purga de nitrógeno gas con un caudal de 50 ml/min. La muestra se prensa en forma de película fina y se funde en la prensa a 175°C y a continuación se enfría al aire hasta temperatura ambiente (25°C). Aproximadamente 10 mg de material en un disco de 5-6 mm de diámetro se pesan de forma precisa y se colocan en una cubeta de aluminio ligero (50 mg, aprox.) y a continuación se cierra herméticamente. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica previa. A continuación, se enfría la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta a continuación hasta 150°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

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

Método GPC

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

La calibración del juego de columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de combinación con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico clásico de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$. Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el programa informático Viscotek TriSEC Versión 3,0.

Densidad

Las medidas de densidad se llevan a cabo de acuerdo con la norma ASTM D 1928. Las medidas se realizan durante una hora de prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Módulo de flexión/secante

Las muestras se moldean por compresión usando la norma ASTM D 1928.

El módulo flexural y el módulo secante a 2 por ciento se miden de acuerdo con la norma ASTM D-790. Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se mide en discos moldeados por compresión formados en una prensa caliente a 180°C a 10 MPa de presión durante 5 minutos y luego se enfría con agua en la prensa a 90°C/min. La prueba se lleva a cabo usando un reómetro de deformación controlado por ARES (TA instruments) equipado con fijaciones en voladizo duales para la prueba de torsión.

Se somete a presión una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones de 32x12 mm. Se fija la muestra a ambos extremos entre las fijaciones separadas por 10 mm (separación de la sujeción ΔL) y se someten a etapas sucesivas de temperatura de torsión desde -100°C a +200°C (5°C por cada etapa). A cada temperatura, se mide el módulo de torsión G' una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de deformación entre 0,1% y 4% para garantizar que el par es suficiente y que la medición permanece en un régimen lineal.

Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo de auto-tensión) para evitar holguras en la muestra cuando tiene lugar la expansión térmica. Como consecuencia de ello, la separación de la sujeción ΔL aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o de reblandecimiento de la muestra polimérica. La prueba se detiene a la temperatura máxima o cuando el espacio entre las fijaciones alcanza 65 mm.

Propiedades en fusión

Se mide el Índice de Flujo del Fundido (MFR) y el Índice de Fusión (MI o I_2) de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg.

Fraccionamiento Analítico por Elución con Aumento de Temperatura (ATREF)

El análisis por fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF) se realiza según el método descrito en la patente de Estados Unidos 4,798,081. La composición a analizar se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura a 2°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna se equipa con un detector de infrarrojos. Se genera entonces una curva del cromatograma de ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) de 20 a 120°C a una velocidad de 1,5°C/min.

A no ser que se indique de otro modo, cuando se describe o reivindica un intervalo de cualquier tipo, por ejemplo, un intervalo de pesos moleculares o valores de un parámetro tal como N, y similares, se pretende describir o reivindicar individualmente cada uno de los posibles números que tal intervalo podría abarcar razonablemente, incluyendo cualquier subintervalo abarcado en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican un valor de N puede ser 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, o mayor, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada posible número que tal intervalo podría abarcar en el mismo. Por consiguiente, los solicitantes se reservan en derecho de proporcionar o excluir cualquier número individual de tal grupo, incluyendo cualquier subintervalo o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que podrían reivindicarse de acuerdo con un intervalo o en cualquier forma similar, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para justificar una referencia que los solicitantes ignoran en el momento de presentar la solicitud.

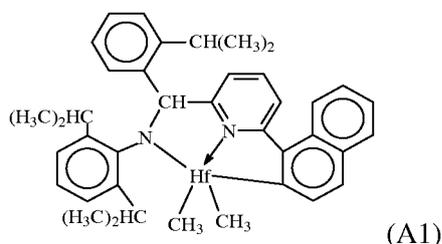
EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan como ilustración en detalle de la invención y no se interpretarán como limitantes. El término "durante la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, el término "temperatura ambiente", se refiere a una temperatura de 20-25°C, y el término "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla obtenida comercialmente de compuestos hidrocarbonados alifáticos C₆₋₉ disponible bajo la denominación comercial de Isopar E[®], de ExxonMobil Chemicals Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto en la presente memoria no se adapte a la representación estructural del mismo, predominará la representación estructural. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de selección se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno usando técnicas de caja seca (caja de manipulación con guantes), incluyendo la ejecución de reacciones totalmente en una caja seca bajo una atmósfera de nitrógeno. Todos los disolventes usados son de calidad HPLC y se secan antes de usar.

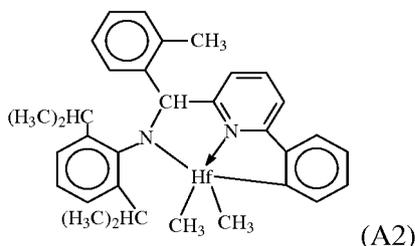
MMAO se refiere a metilalumoxano modificado, un metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponible de forma comercial de AkzoNobel Corporation.

Los siguientes catalizadores y cocatalizador pueden usarse de acuerdo con la presente descripción.

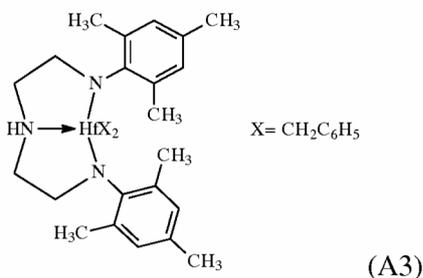
15 **El catalizador (A1)** es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 03/40195 y WO 04/24740.



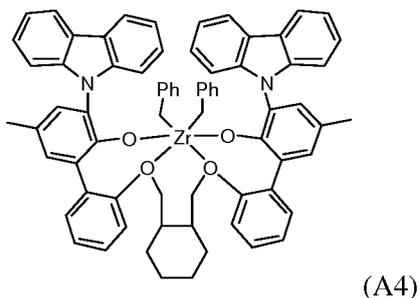
20 **El catalizador (A2)** es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 03/40195.



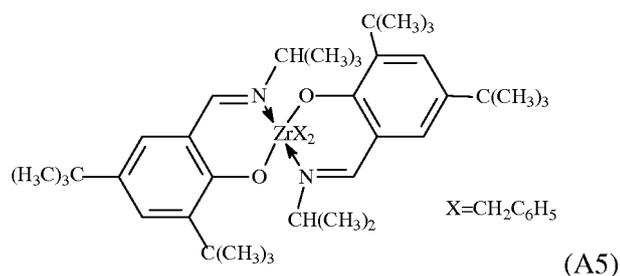
El catalizador (A3) es bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)-etilenodiamina]hafnio dibencilo.



25 **El catalizador (A4)** es bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil circonio (IV) dibencilo, preparado de acuerdo con las enseñanzas de la patente de Estados Unidos número 6,897,276.

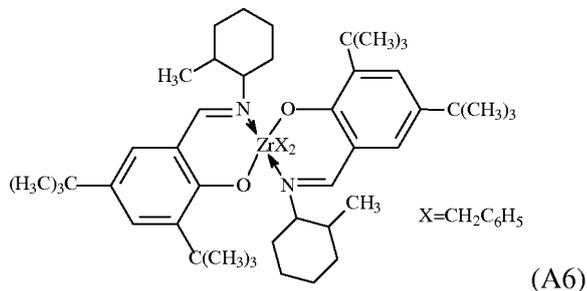


El catalizador (A5) es bis-(1-metiletil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)circonio dibencilo.



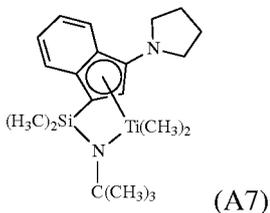
La preparación del catalizador (A5) se lleva a cabo de acuerdo con el documento WO 2007/035493.

5 El catalizador (A6) es bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) circonio dibencilo.



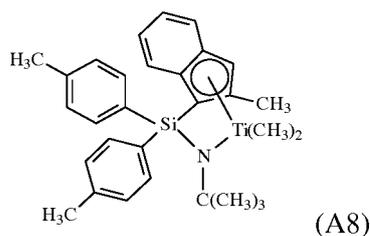
La preparación del catalizador (A6) se lleva a cabo de acuerdo con el documento WO 2007/035493.

El catalizador (A7) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo preparado sustancialmente de acuerdo con las técnicas de la patente de Estados Unidos 6,268,444.

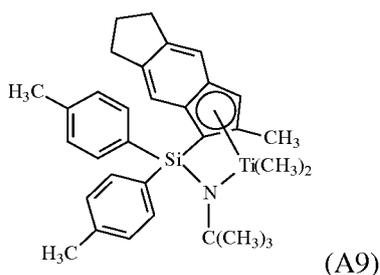


10

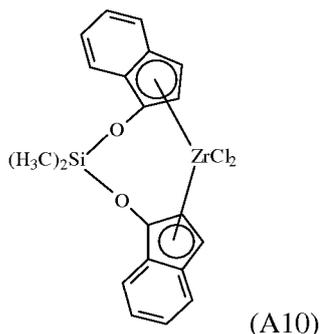
El catalizador (A8) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo preparado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A-2003/004286.



El catalizador (A9) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il)silanotitanio dimetilo preparado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A-2003/004286.



5 **El catalizador (A10)** es dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(indeno-1-il)circonio disponible de Sigma-Aldrich.



10 **Cocatalizador 1** Una mezcla de sales de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato (también denominado borato de Armenia), preparado por reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C₆F₅)₄], sustancialmente de acuerdo con la patente de Estados Unidos número 5,919,9883, Ejemplo 2.

Cocatalizador 2 Mezcla de sal alquil C₁₄₋₁₈ dimetilamonio de bis(tris(pentafluorofenil)-aluminio)-2-undecilimidazolidina, preparada de acuerdo con la patente de Estados Unidos número 6,395,671, Ejemplo 16.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

15 Preparación y caracterización de un agente de transferencia de cadena de cinc de doble cabeza Et[Zn(CH₂)₁₀]_NZnEt

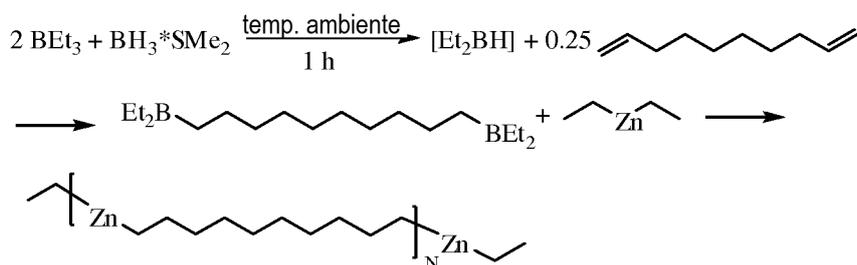
Haciendo referencia al Esquema 3, se pesa una muestra de trietilborano (6,2 g, 63 mmol) en un frasco de vidrio (113 g.). Se añade una barra de agitación revestida de PTFE y se inicia la agitación. Se añade lentamente al líquido agitado borano (3,0 ml de complejo con dimetilsulfuro puro, 32 mmol). El líquido incoloro resultante se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, después de lo cual el líquido se enfría hasta -40°C, y se añade lentamente 1,9-decadieno (2,9 ml, 16 mmol). La temperatura de la solución se deja aumentar lentamente hasta temperatura ambiente y se continúa la agitación durante 1 hora. Se toman espectros de RMN del material bruto, que demuestra consumo completo de la olefina. Se elimina el exceso de dietilborano a vacío para dejar un aceite incoloro. La mezcla se enfría hasta -40°C en un congelador. La mezcla se extrae seguidamente y se añade, gota a gota a la mezcla, dietil cinc (5,8 g, 47 mmol) que se había preenfriado hasta -40°C. Se observa que se forma una cantidad significativa de sólido blanco en el frasco cuando se añade dietil cinc. La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente, después de dicho tiempo se observa sólido gris en la mezcla de reacción. Se añade tolueno (aproximadamente 30 ml) y la mezcla se agita mientras se calienta hasta 55°C para disolver el producto. La mezcla se decanta y la solución se filtra a través de una frita de 0,45 micrómetros. La solución se coloca en un congelador a

-40°C. El sólido blanco se aísla y se seca bajo vacío. El sólido se vuelve a disolver en 20 ml de tolueno a 60°C y el disolvente se elimina a vacío a 35°C para eliminar el exceso de dietil cinc. Después de secar bajo vacío durante 2 horas a 40°C, la masa del producto es 1,3 g.

5 La proporción molar de Zn:B es preferiblemente mayor que 1, para reducir o minimizar cualquier exceso $\text{Et}_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{BEt}_2$ presente en la mezcla. El valor de N se controla colocando el agente de transferencia de cadena dual bajo vacío para eliminar ZnR^1_2 (para aumentar N) o añadiendo más ZnR^1_2 al agente de transferencia de cadena dual (para reducir N).

10 Se registran espectros tanto de RMN de ^1H como de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en d_8 -THF y son consistentes con un polímero u oligómero que contiene unidades Zn-octilo-Zn. Los datos de RMN muestran que los grupos cinc-etilo presentes lo están a un nivel de 2% de los grupos cinc-decilo-cinc. Estos datos indican que el valor de N para el $\text{Et}[\text{Zn}(\text{CH}_2)_{10}]_N\text{ZnEt}$ preparado de esta forma varía de aproximadamente 20 a aproximadamente 150.

ESQUEMA 3



15 Los resultados y condiciones usados para la polimerización de etileno (E) y propileno (P) se proporcionan en la Tabla 2. El CSA de doble cabeza (abreviado DH CSA) se cargó como una suspensión en tolueno en el reactor de Parr para los experimentos. Se determinaron T_m y T_g por DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial). Las condiciones habituales para los Experimentos 1-5 son como sigue:

20 Temperatura, 60°C; IPE, 600 gramos; P, 169 gramos; E, 15 gramos; precursor de catalizador [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo (catalizador A1). Como ilustran estos datos, se puede apreciar poca polidispersidad en los copolímeros resultantes usando los CSA que se describen en la presente memoria.

Tabla 2. Propiedades del polímero y condiciones para la polimerización de etileno (E) y propileno (P).^A

Exp. ^B	P	ΔP	Tiemp exp.	Catalizador		Act.	CSA		ΔT	Rendim.	Eficiencia	T_g	T_m	ΔH	Mn	Mw	Mw/Mn
				μmoles	Metal		μmoles	μmoles									
N.º	MPa (psi)	MPa (psi)	(min)	μmoles	Metal	μmoles	Nombre(s)	μmoles	(°C)	(g)	(g poli/g Metal)	(°C)	(°C)	(J/g)	(g/mol)	(g/mol)	
1	1,295 (187,8)	0,26 (37,7)	11	5	Hf	6	DiocCinc	750	4,51	68,5	76,755	-45,8	146,5	23,6	14,385	104,8 69	7,29
2	1,536 (222,9)	0,113 (16,4)	5	5	Hf	6	DH CSA	750	7,78	24,4	27,340	-53,1	no		28,939	94,63 0	3,27
3	1,526 (221,3)	0,362 (52,4)	30	2,5	Hf	3	DH CSA	750	9,37	42,7	95,692	-47,3	no		71,482	158,6 89	2,22
4	1,529 (221,8)	0,459 (66,6)	30	2,5	Hf	3	DH CSA/ 15% DEZ	625	6,57	53,6	120,11 9	-47,8	122,4	16,0	124,614	267,9 21	2,15
5	1,505 (218,3)	0,603 (87,5)	102	2	Hf	2,4	DH CSA	917	10,79	63,1	176,76 1	-53,3	139,7	28,9	303,501	905,0 43	2,98

^A Abreviaturas: DiocCinc, $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$; DH CSA, Agente de transferencia de cadena de doble cabeza $\text{Et}[\text{Zn}(\text{CH}_2)_{10}]_N\text{ZnEt}$, mostrado en el Esquema 3 del Ejemplo 1; Catalizador de Hf, precursor de catalizador [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo (A1), (n.º CAS 52196-95-4); Activador, $\text{R}_2\text{N}(\text{H})\text{Me B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, R= seboalquil(alquil (C_{14-18}) hidrogenado (n.º CAS 200644-82-2).

^B Condiciones comunes para los Experimentos 1-5: Temperatura, 60°C; IPE, 600 gramos; P, 169 gramos; E, 15 gramos.

Ejemplo 2

Control de los Valores de N en los Agentes de Transferencia de Cadena de Doble Cabeza

Como se proporciona aquí, los agentes de transferencia de cadena de doble cabeza de fórmula $R^1[M^A-R^2-]_N-M^A R^1$ están caracterizados por tener valores de $N > 1$. Como se ilustra en los Esquemas 1 y 2, el rápido cambio de temperatura ambiente de grupos cinc-hidrocarbilo entre y junto con moléculas de dihidrocabil cinc se usa para ajustar el valor o intervalo de valores de N en los agentes de transferencia de cadena. Este rápido y reversible aspecto del equilibrio permite disminuir el valor de N combinando una cantidad conocida de ZnR^1_2 tal como dialquil cinc, con una cantidad conocida del CSA de doble cabeza. Igualmente, el valor de N puede aumentarse disolviendo el agente de transferencia de cadena de doble cabeza en un disolvente tal como tolueno y colocando la solución a vacío. En este último caso, se elimina por vacío el ZnR^1_2 más volátil, por ejemplo $ZnEt_2$, llevando al equilibrio desde menores valores de N hacia mayores valores de N.

La proporción de restos R^2 a R^1 puede medirse por espectroscopía de RMN de 1H y RMN de $^{13}C\{^1H\}$ y usarse para determinar el valor o intervalo de valores de N para el CSA de doble cabeza tal como $Et[ZnCH_2CH_2]_N ZnEt$ preparado de este modo.

Ejemplo 3

Preparación y Utilidad de Otros Agentes de Transferencia de Cadena de Doble Cabeza

Haciendo referencia al Esquema 3 y Ejemplo 1, se prepara un gran número de agentes de transferencia de cadena de doble cabeza (DH CSA) que tienen la fórmula general $R^1 [Zn-R^2-]_N ZnR^1$, usando métodos análogos a los descritos en el Ejemplo 1, y se espera proporcionar polímeros y resultados de polimerización similares a los descritos en la Tabla 2. Los Ejemplos de DH CSA se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Ejemplos de posibles agentes de transferencia de cadena de doble cabeza

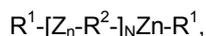
Fórmula general	R ¹	R ²	N promedio
$R^1[Zn-R^2-]_N ZnR^1$	Et	(CH ₂) ₆	3-20*
	Me	(CH ₂) ₈	5-10
	Et	(CH ₂) ₁₀	120-150
	Pr	(CH ₂) ₅	12-25
	Et	O[SiMe ₂ (CH ₂) ₂] ₂	20-40

* N promedio hasta 5; ejemplo de referencia

Ejemplo 4

Mw e Índice de Polidispersidad Predicho para Polímeros Obtenidos Usando Agentes de Transferencia de Cadena de Doble Cabeza Lineales de Longitudes Variables

Se llevaron a cabo una serie de cálculos con el fin de estimar el peso molecular (Mw) e Índice de Polidispersidad (PDI = Mw/Mn) de copolímeros de bloque de etileno-propileno usando agentes de transferencia de cadena de cinc de doble cadena de longitudes variables. Estos cálculos son el resultado de un análisis estadístico del copolímero, basado en la suposición de que cada valencia elegible de un grupo R hace crecer una cadena de cinética distribuida más probablemente, cuando se emplearon los agentes de transferencia de cadena de doble cabeza que tienen la siguiente fórmula:



donde

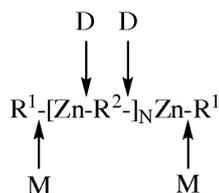
R¹ cada vez que aparece es un resto hidrocarbilo monovalente;

R² cada vez que aparece es independientemente un hidrocarbadiilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, inclusive; y

N cada vez que aparece es un número entero de 5 a 50, inclusive.

Así, ejemplos de agentes de transferencia de cadena abarcados por la presente descripción incluyen aquellos con

- 5 N>1. La siguiente estructura ilustra la diferencia entre un sitio de CSA de doble cabeza (D) que constituye cada enlace alcandiilo cinc y un sitio de CSA de cabeza sencilla (M) que constituye cada enlace alquil cinc. Haciendo referencia esta estructura como una guía, cuando N>1, la proporción de sitios de cabeza múltiple a sitios de cabeza sencilla, abreviado Q, constituirá la proporción de sitios de CSA de doble cabeza (D) a sitios de CSA de cabeza sencilla (M), para los agentes de transferencia de cadena de doble cabeza lineales de cinc, debido a que todos los sitios de múltiple cabeza son de cabeza doble. En este caso, el valor de Q es igual a N, y también igual al número de átomos de cinc en el CSA menos 1. La Tabla 4 siguiente ilustra este concepto para algunos agentes de transferencia de cadena de doble cabeza de la fórmula $R^1-[Zn-R^2]_N Zn-R^1$.



10 **Tabla 4.** Características de Agentes de Transferencia de cadena de Doble Cabeza de Cinc

N	Átomos de Cinc	Sitios D	Sitios M	Q = D/M
1*	2	2	2	1
2*	3	4	2	2
3*	4	6	2	3
4*	5	8	2	4
5	6	10	2	5
6	7	12	2	6
7	8	14	2	7
8	9	16	2	8

* Ejemplo de Referencia

- 15 Como la longitud de la molécula de CSA de doble cabeza y el valor de N aumentan, la proporción de sitios de CSA de doble cabeza (D) a sitios de CSA de cabeza sencilla (M) también aumenta, y las propiedades de la composición de polímero resultante pueden alterarse, Tabla 5. Por ejemplo, la polidispersidad de los copolímeros de etileno resultantes usando CSA de doble cabeza cada vez más largos se muestra que disminuye al aumentar Q, Tabla 5. La primera columna de la Tabla 5 proporciona cálculos para los CSA de doble cabeza que tienen la fórmula $R^1-Zn-R^2-Zn-R^1$, donde N y Q son 1 en la fórmula $R^1-[Zn-R^2]_N Zn-R^1$. Así, cuando el valor de Q aumenta, el peso molecular total aumenta mientras que la polidispersidad disminuye y se aproxima a los valores para los CSA de doble cabeza, calculados por tener un PDI de 1,5.

Tabla 5. Mw y Polidispersidades Totales Previstas para CSA de Doble Cabeza Lineales frente a Q.^A

N & Q	Total		Cabeza sencilla			Doble cabeza		
	Mw	PDI	F(masa)	Mw	PDI	F(masa)	Mw	PDI
1*	1,250 M	1,875	0,500	M	2	0,500	1,5 M	1,5
2*	1,333 M	1,778	0,333	M	2	0,667	1,5 M	1,5
3*	1,375 M	1,719	0,250	M	2	0,750	1,5 M	1,5

N & Q	Total		Cabeza sencilla			Doble cabeza		
	Mw	PDI	F(masa)	Mw	PDI	F(masa)	Mw	PDI
4*	1,400 M	1,680	0,200	M	2	0,800	1,5 M	1,5
5	1,417 M	1,653	0,167	M	2	0,833	1,5 M	1,5
6	1,429 M	1,633	0,143	M	2	0,857	1,5 M	1,5
7	1,438 M	1,617	0,125	M	2	0,875	1,5 M	1,5
8	1,444 M	1,605	0,111	M	2	0,889	1,5 M	1,5
9	1,450 M	1,595	0,100	M	2	0,900	1,5 M	1,5
10	1,455 M	1,587	0,091	M	2	0,909	1,5 M	1,5
11	1,458 M	1,580	0,083	M	2	0,917	1,5 M	1,5
12	1,462 M	1,574	0,077	M	2	0,923	1,5 M	1,5
13	1,464 M	1,569	0,071	M	2	0,929	1,5 M	1,5
14	1,467 M	1,564	0,067	M	2	0,933	1,5 M	1,5
15	1,469 M	1,561	0,063	M	2	0,938	1,5 M	1,5
16	1,471 M	1,557	0,059	M	2	0,941	1,5 M	1,5
17	1,472 M	1,554	0,056	M	2	0,944	1,5 M	1,5
18	1,474 M	1,551	0,053	M	2	0,947	1,5 M	1,5
19	1,475 M	1,549	0,050	M	2	0,950	1,5 M	1,5

^A Mw es el peso molecular de la cadena cinética promedio en peso.

* Ejemplo de referencia

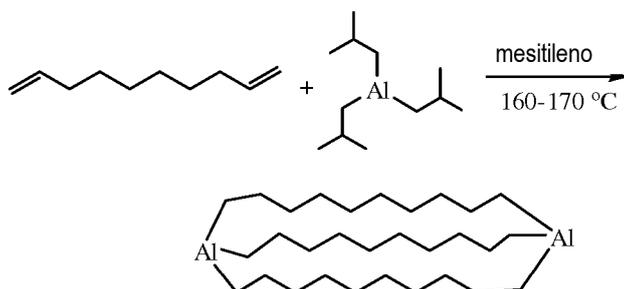
Preparación y Uso de Agentes de Transferencia de Cadena de Doble Cabeza de Aluminio de la Forma $Al[(CH_2)_m]_3Al$

Pueden prepararse agentes de transferencia de cadena de aluminio de la forma $Al[(CH_2)_m]_3Al$ generalmente por el método siguiente, como se ilustra por la síntesis de $Al[(CH_2)_{10}]_3Al$, Esquema 4.

5 Se combinaron una muestra de 5,000 de triisobutil aluminio (23,55 mmol) y 5,046 g (36,50 mmol) de 1,9-decadieno en aproximadamente 30 ml de mesitileno (temperatura de ebullición 164-165°C). Se calentó esta mezcla a reflujo (164-165°C) durante aproximadamente 4 horas en un recipiente de 113,4 g conectado a un tubo de reflujo, en una caja de manipulación con guantes. A la temperatura de reflujo del disolvente, se esperó que el subproducto isobutileno se generara desde la solución de reacción. Después de este tiempo, se interrumpió el calentamiento, la
10 mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 2,5 días. El producto era un gel. La descripción del producto en el esquema siguiente es representativa de la fórmula empírica del producto CSA, que es polimérico. Así, al describir estos agentes de transferencia de cadena usando fórmulas generales tales como $Al[(CH_2)_m]_3Al$ e ilustrar sus estructuras como se muestra en el esquema siguiente, se pretende reflejar una estequiometría promedio y una fórmula empírica que pretenden incluir aquellas especies en las que restos $(CH_2)_m$ de metal sencillo se unen a más de un metal adicional.

15

ESQUEMA 4



Ejemplo 6 (No de la invención)

5 Preparación y Uso de Agentes de Transferencia de Cadena de Doble Cabeza de Magnesio Cíclicos de la forma $Mg[(CH_2)_m]_2Mg$

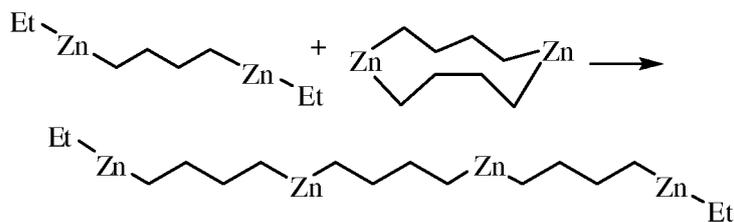
Agentes de transferencia de cadena de magnesio cíclicos de la fórmula $Mg[(CH_2)_m]_2Mg$, que contienen solo grupos R^2 y no grupos R^1 , pueden prepararse generalmente de una forma análoga a la preparación de los correspondientes reaccionantes de aluminio que se ilustran para la síntesis de $Al[(CH_2)_{10}]_3Al$ en el Esquema 4. La síntesis y ejemplos de compuestos de cinc similares se encuentra en *J. Organometallic Chem.* 1982, 224, 217, y los compuestos de magnesio también pueden prepararse de una forma similar. Agentes de transferencia de cadena de la fórmula $Mg[(CH_2)_m]_2Mg$ que pueden usarse en los procedimientos catalíticos descritos incluyen aquellos compuestos que tienen $m = 5, 6, 7, 8$, y similares.

Ejemplo 7

15 Uso de Agentes de Transferencia de Cadena de Doble Cabeza Cíclicos Para Preparar Agentes de Transferencia de Cadena de Doble Cabeza Acíclicos

Los Esquemas 5 y 6 ilustran métodos mediante los cuales podrían usarse agentes de transferencia de cadena de doble cabeza cíclicos de la forma $M^A[R^2]_2M^A$ para preparar CSA acíclicos de la fórmula general $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$. Los ejemplos específicos son aplicables a los compuestos de la forma $M^A[(CH_2)_m]_2M^A$ donde M^A es Zn o Mg, y se ilustran para cinc. El Esquema 5 demuestra cómo el rápido equilibrio entre grupos alquilo en el sistema de cinc podría usarse para proporcionar los CSA de $N > 1$ de la forma $Et[Zn(CH_2CH_2)]_N ZnEt$ a partir del compuesto $N = 1$ $EtZn(CH_2CH_2)ZnEt$ y el CSA cíclico $Zn[(CH_2)_4]_2Zn$. En este esquema, para proporcionar $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$, en el que todos los restos R^2 son iguales.

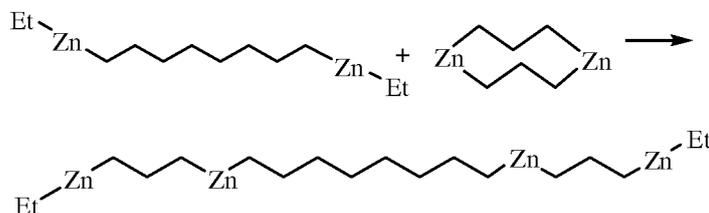
ESQUEMA 5



25 Igualmente, el Esquema 6 ilustra un sistema de cinc similar que podría usarse para proporcionar los CSA de $N > 1$ a partir del compuesto $N = 1$ $EtZn(CH_2)_8ZnEt$ y el CSA cíclico $Zn[(CH_2)_4]_2Zn$, para proporcionar un CSA que contenga diferentes restos R^2 . En este esquema, se forma un CSA de fórmula general $R^1[M^A-R^{2B}]_Z[M^A-R^{2A}-M^A]_Z[-R^{2B}-M^A]_2R^1$, donde R^{2A} es $(CH_2)_8$ y R^{2B} es $(CH_2)_4$. Aunque $Z = 1$ se ilustra en el Esquema 6, que corresponde a un CSA de $N > 1$, la adición de otro CSA cíclico $Zn[(CH_2)_4]_2Zn$ sería de esperar que proporcionara CSA de $Z > 1$, en este ejemplo específico, CSA de la fórmula $Et[Zn(CH_2)_4]_Z[Zn(CH_2)_8Zn]_Z[(CH_2)_4Zn]_Z ZnEt$.

30

ESQUEMA 6

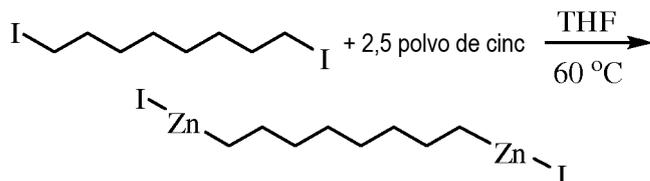


Ejemplo 8

5 Preparación y Utilidad de un Precursor de Agentes de Transferencia de Cadena de Múltiple Cabeza de Zinc, $I[Zn(CH_2)_8]ZnI$

Haciendo referencia al Esquema 7, se pesó una muestra de 1,8-diyodooctano (secada sobre CaH_2 y filtrada a través de alúmina activada; 10,61 g) en un vial ámbar de 40 ml que contenía una barra de agitación revestida de PTFE y se diluyó con THF hasta un volumen total de aproximadamente 20 ml. Se añadió lentamente a esta solución agitada polvo de zinc activado (obtenido como una solución en THF, filtrada y secada a vacío, 4,55 g). Se observó una exotermia tras la adición del zinc a la solución de 1,8-diyodooctano. Cuando la mezcla de reacción se había enfriado hasta temperatura ambiente, la suspensión resultante se calentó con agitación a $60^\circ C$ durante 2,5 días. Después de este tiempo, la reacción se filtró a través de Celite y el precipitado se lavó con tolueno. El filtrado se concentró a vacío para proporcionar un líquido amarillo espeso. El análisis de este material por espectroscopia de RMN de 1H (C_6D_6) confirmó la formación del producto deseado, $I[Zn(CH_2)_8]ZnI$, junto con aproximadamente 20% de $I[ZnCH_2(CH_2)_6CH_3]$, y THF.

ESQUEMA 7



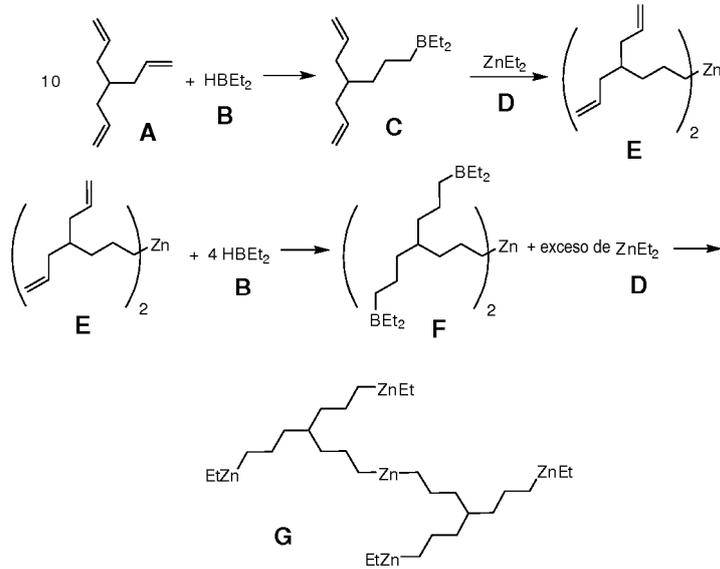
El $I[Zn(CH_2)_8]ZnI$ producto del Esquema 7 puede utilizarse del mismo modo que se usa $EtZn(CH_2)_8ZnEt$ en el Esquema 6, es decir, para variar el valor de N y generar nuevos CSA. Si se desea, puede usarse el $I[Zn(CH_2)_8]ZnI$ producto en una reacción de metatesis tal como una alquilación o alcoxilación, para formar una serie de especies del tipo $R^1[Zn(CH_2)_8]ZnR^1$, donde R^1 puede ser un hidrocarbilo, óxido de hidrocarbilo, hidrocarbílamo y tri(hidrocarbíl)osililo.

Ejemplo 9

Preparación y Utilidad de un Agente de Transferencia de Cadena de Zinc Dendrítico (Ejemplo de Referencia)

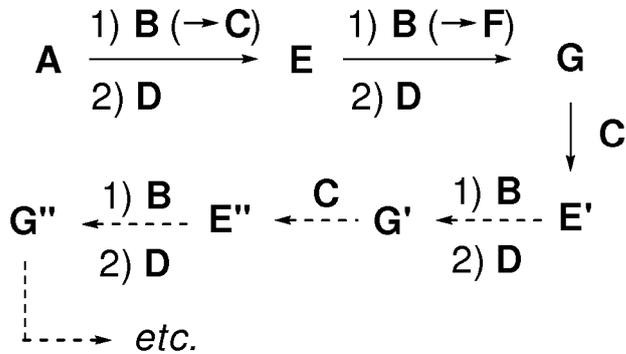
Este ejemplo constructivo se describe por referencia al Esquema 8. En una caja de manipulación con guantes purgada con nitrógeno se añade gota a gota dietilborano (1 mmol) a una solución de trialilmetano (10 mmol) en tolueno a $-40^\circ C$. La mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, tiempo después del cual el disolvente y el exceso de trialilmetano se eliminan a vacío. Se añade lentamente dietilzinc (1,5 ml) al trialilmetano hidroborado y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla resultante se suspende en tolueno (15 ml) y se filtra a través de una frita de jeringa. La porción resultante se coloca a vacío para eliminar los subproductos volátiles y el disolvente. El compuesto de zinc resultante se hidrobora con dietilborano a $-40^\circ C$ mientras se disuelve en tolueno. Los volátiles se eliminan a vacío. El exceso de dietilzinc (aproximadamente 4 equivalentes relativos al compuesto de zinc) se añade al intermedio y la reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla resultante se disuelve en tolueno, se filtra a través de una frita de jeringa y los subproductos volátiles se eliminan a vacío. Se proporciona el agente de transferencia de cadena de zinc dendrítico resultante que se muestra en el Esquema 8. Se prevén esquemas de reacción similares usando diferentes reaccionante para proporcionar el agente de transferencia de cadena de cadena dendrítica deseado.

ESQUEMA 8



5 Haciendo referencia al Esquema 8 y a los reaccionantes **A** a **G**, el Esquema 9 siguiente ilustra un método mediante el cual podrían construirse agentes de transferencia de cadena dendrítica mayores alternando la secuencia de reacción del Esquema 8. Este esquema no pretende ser limitante, puesto que el uso de otros reaccionantes tales como **F** puede preverse para construir el tamaño y complejidad del dendrímero CSA mediante un procedimiento algo diferente.

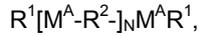
ESQUEMA 9



10

REIVINDICACIONES

1. Un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula:



o un derivado que contiene base de Lewis del mismo, o una combinación de los mismos; donde

5 M^A es Zn;

R^1 cada vez que aparece está seleccionado independientemente de hidrógeno, haluro, amida, hidrocarbilo, hidrocarbilamida, dihidrocarbilamida, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilsulfuro, dihidrocarbilsulfido, tri(hidrocarbilo)sililo; estando cualquiera de los grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituido con al menos un haluro, amida, hidrocarbilamida, dihidrocarbilamida o hidrocarbiloóxido; y teniendo cada R^1 que contiene carbonos de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

10 R^2 cada vez que aparece está seleccionado independientemente de $(CH_2)_m$, $O[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $S[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $R^A N[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $(R^B)_2 Si[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$, $(R^B)_3 SiOSiR^B[(CH_2)_nCH_2CH_2]_2$ o $[Si(R^B)_2(CH_2)_nCH_2CH_2]_2 O$; donde n cada vez que aparece es independientemente un número entero de 1 a 20, inclusive; m es un número entero de 2 a 20, inclusive; R^A es H o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive; y R^B cada vez que aparece es independientemente un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive; y

N, como promedio, cada vez que aparece es un número de 5 a 150, inclusive.