

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 590**

51 Int. Cl.:

C08F 2/04	(2006.01)
C08F 10/02	(2006.01)
C08F 4/64	(2006.01)
C08F 210/16	(2006.01)
C08L 7/00	(2006.01)
C08F 4/659	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2007 PCT/US2007/009845**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2007 WO07136497**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007 E 07776022 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2024402**

54 Título: **Proceso de polimerización en disolución a alta temperatura**

30 Prioridad:

17.05.2006 US 801182 P

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

29.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KONZE, WAYDE, V.;
VANDERLENDE, DANIEL, D. y
KARJALA, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 651 590 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

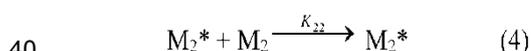
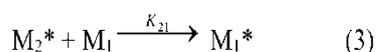
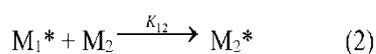
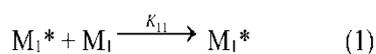
Proceso de polimerización en disolución a alta temperatura

Antecedentes de la invención

5 Los procesos en disolución a alta temperatura para la polimerización de olefinas son altamente deseables debido al mayor rendimiento, la menor demanda energética para la desvolatilización y la menor obstrucción que resultan como consecuencia de estas temperaturas elevadas. Aunque los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta pueden operar a alta temperatura a nivel comercial, estos catalizadores se caracterizan por una eficiencia deficiente y una incorporación de comonomero deficiente a temperaturas elevadas. Además, los polímeros producidos a partir de catalizadores de Ziegler-Natta a temperaturas elevadas tienen distribuciones de peso molecular amplias, lo que limita su idoneidad de uso en muchas aplicaciones. Los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales se componen típicamente de muchos tipos de especies catalíticas, teniendo cada una de ellas diferentes estados de oxidación del metal y diferentes entornos de coordinación con los ligandos. Se conocen ejemplos de dichos sistemas heterogéneos e incluyen haluros metálicos activados por un co-catalizador organometálico, tal como cloruro de titanio sobre un soporte de cloruro de magnesio, activado con trietilaluminio. Debido a que estos sistemas contienen más de una especie catalítica, poseen sitios de polimerización con diferentes actividades y capacidades variables para incorporar el comonomero en una cadena polimérica. La consecuencia de dicha química de multi-sitio es un producto con un control deficiente de la arquitectura de la cadena polimérica, que conduce a una composición heterogénea. Además, las diferencias en el sitio del catalizador individual producen polímeros de alto peso molecular en algunos sitios y bajo peso molecular en otros, dando como resultado un polímero con una amplia distribución de pesos moleculares. Debido a estas razones, las propiedades mecánicas y de otro tipo de los polímeros a menudo son menores que las deseadas.

Más recientemente, se ha demostrado que las composiciones catalíticas basadas en complejos metálicos bien definidos, especialmente los complejos de metales de transición tales como catalizadores de geometría restringida (CGC), metallocenos y metallocenos posmodernos, dan lugar a productos que tienen una mejor incorporación de comonomero y una distribución de peso molecular estrecha. Sin embargo, estos catalizadores a menudo tienen una estabilidad deficiente a alta temperatura y presentan una eficiencia deficiente a temperaturas de polimerización elevadas. Adicionalmente, el peso molecular de los polímeros formados a partir de estos catalizadores a menudo disminuye drásticamente con el aumento de la temperatura, especialmente para polímeros que contienen cantidades significativas de comonomero (densidad más baja). Es decir, la capacidad de la mayoría de los catalizadores de polimerización de olefinas para incorporar α -olefinas superiores en un copolímero de etileno/ α -olefina disminuye al aumentar la temperatura de polimerización. En otras palabras, la relación de reactividad r_1 generalmente aumenta al aumentar la temperatura de polimerización.

Las relaciones de reactividad de los catalizadores se pueden obtener por métodos conocidos, por ejemplo, la técnica descrita en "Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman y S. D. Ross, *J. Polymer Science*, 5, 259 (1950.) o "Copolymerization", F. R. Mayo y C. Walling, *Chem. Rev.*, 46, 191 (1950)). Un modelo de copolimerización ampliamente utilizado se basa en las siguientes ecuaciones:



donde M_i se refiere a una molécula monomérica que se designa arbitrariamente como "i" donde $i = 1, 2$; y M_2^* se refiere a una cadena polimérica en crecimiento a la cual el monómero i se ha unido de forma reciente.

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

Por lo tanto, se busca un proceso de polimerización de olefina en el que se puedan producir polímeros que contengan diversas cantidades de contenido de comonomero, con alta eficiencia de catalizador y altas conversiones de monómero y temperaturas del reactor muy elevadas, sin que se presente el problema de un peso molecular global deficiente de los polímeros resultantes. Además, la distribución de bajo peso molecular ($M_w/M_n < 3,0$) resulta deseable en dicho proceso. Idealmente, dicho proceso podría llevarse a cabo a temperaturas elevadas y aún así

5 producir polímeros que tengan un alto peso molecular y una incorporación de comonomero relativamente elevada. Se sabe en la técnica que el peso molecular del polímero se controla fácilmente mediante el uso de agentes de transferencia de cadena tales como hidrógeno o compuestos organometálicos. Por lo tanto, resulta deseable en la técnica un proceso de polimerización a alta temperatura que sea capaz de proporcionar altos niveles de
 5 incorporación de comonomero y produzca polímeros de alto peso molecular que tengan distribuciones de bajo peso molecular. También se desea un proceso de este tipo que incluya adicionalmente un agente de transferencia de cadena para producir polímeros de bajo peso molecular o la incorporación de ramificación de cadena larga.

10 En el documento US 2005/0215737 A1, se divulga un proceso de polimerización de olefinas, en disolución y continuo para preparar interpolímeros de etileno-buteno y etileno-propileno con conversiones elevadas de etileno. De manera desventajosa, los polímeros resultantes eran principalmente plastómeros que tenían pesos moleculares relativamente bajos. No se empleó ningún agente de transferencia de cadena, lo que indica que el peso molecular del polímero resultante era relativamente bajo y las eficiencias del catalizador también eran bajas, especialmente a
 10 temperaturas de reacción elevadas.

15 En el documento WO 99/45041, se divulga otro proceso de polimerización de olefinas en disolución y continuo, que emplea complejos de hafnoceno con puente, con co-catalizadores aniónicos no coordinantes. Aunque los polímeros resultantes contenían cantidades significativas de comonomero, las eficiencias de catalizador fueron relativamente bajas y los pesos moleculares del polímero, incluso en ausencia del agente de transferencia de cadena, fueron menores de lo deseable.

20 En el documento WO 03/102042, se divulga un proceso de polimerización de olefinas en disolución a alta temperatura que emplea complejos de indenoindolilo de metal de transición para preparar poliolefinas a temperaturas superiores a aproximadamente 130 °C. En un ejemplo, la copolimerización de etileno y 1-hexeno se llevó a cabo a 180 °C dando como resultado la formación de un polímero que tiene una incorporación de comonomero deficiente (densidad = 0,937 g/cm³) a eficiencias de catalizador relativamente bajas.

25 En el documento US-A- 6.897.276, se divulgan ciertos catalizadores de polimerización altamente activos que comprenden complejos de metales del Grupo 3-6 o de Lantánidos, preferentemente complejos de metales del Grupo 4, de ligandos biaromáticos con puente que contienen un grupo quelante de base de Lewis divalente. Los complejos metálicos se emplearon en combinación con co-catalizadores de activación en la polimerización de olefinas que incluyen mezclas de etileno y α -olefinas, que incluyen 1-octeno, para obtener polímeros que contienen altas tasas de incorporación de comonomeros a temperaturas elevadas.

30 El documento US2004/0010103 divulga ciertos derivados de poliéter aromáticos de metales de transición y su uso como catalizadores para polimerizaciones de olefinas. Las polimerizaciones de olefinas típicas que usan composiciones de la técnica anterior se divulgan en los documentos US2003229188, WO00/24793, Akimoto, y col., J. Mol. Catal. A: Chem. 156(1-2), 133-141 (2000), entre otras referencias.

35 El documento WO2006/020624 divulga una composición de catalizador heterogénea sobre soporte para su uso en la polimerización de monómeros polimerizables adicionales para formar polímeros de alto peso molecular. La composición de catalizador comprende un sustrato, un complejo de metal del Grupo 4 y opcionalmente un co-catalizador de activación.

El documento US2005/164872 divulga complejos de metal-ligando con ligandos bis-aromáticos con puente.

40 Ahora los inventores han descubierto que se pueden emplear determinados complejos metálicos en un proceso de polimerización en disolución para preparar interpolímeros de etileno de peso molecular relativamente alto que contienen cantidades relativamente grandes de comonomero incorporado, a temperaturas inusualmente altas y altas conversiones de olefinas, si se observan determinadas condiciones del proceso. Por consiguiente, ahora se proporciona un proceso para la preparación de productos poliméricos de olefina, especialmente poliolefinas de alto peso molecular, con una eficiencia de catalizador muy elevada. Además, los inventores han descubierto que estas
 45 composiciones de catalizador conservan su elevada actividad de catalizador usando relaciones molares relativamente bajas de co-catalizadores de alumoxano convencionales. El uso de cantidades reducidas de co-catalizadores de alumoxano (hasta 90 por ciento o más, menos que los empleados convencionalmente) permite la preparación de productos poliméricos que tienen contenido metálico reducido y, en consecuencia, mayor transparencia, propiedades dieléctricas mejoradas y otras propiedades físicas. Además, el uso de cantidades
 50 reducidas de co-catalizadores de alumoxano tiene como resultado una reducción en los costes de producción del polímero.

Sumario de la invención

55 De acuerdo con la presente invención, ahora se proporciona un proceso para la polimerización de etileno y opcionalmente una o más α -olefina C₃₋₂₀ en condiciones de polimerización en disolución a alta temperatura con una composición de catalizador que comprende un complejo de metal de transición y que proporciona copolímeros que contienen alto contenido de comonomero de alto peso molecular con una distribución de peso molecular estrecha.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la polimerización de etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en condiciones de polimerización en disolución continua para preparar un polímero de alto peso molecular, comprendiendo dicho proceso llevar a cabo la polimerización en presencia de una composición de catalizador que comprende un complejo de metal de transición y un co-catalizador de activación en condiciones que dan como resultado un valor para el índice de polimerización, Ψ , que es mayor o igual que cero como se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\Psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2,$$

dónde, T es la temperatura de polimerización en grados Celsius, X es la conversión de etileno en el reactor en porcentaje molar, E es la eficiencia del catalizador en g de polímero producidos por μg de metal en el complejo metálico alimentado al reactor por unidad de tiempo, ρ es la densidad del polímero resultante en unidades de g/ml, I_2 es el índice en masa fundida del polímero en unidades de dg/minuto, y las constantes de la ecuación, β_0 - β_5 , son números adimensionales que tienen los valores definidos en la siguiente tabla:

Constante de la Ecuación	Valor	Constante de la Ecuación	Valor
β_0	-13796,073	β_3	62,5876298
β_1	111,445393	β_4	-18931,8878
β_2	137,437524	β_5	-108,320017

donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura de 170 a 250 °C en presencia de un agente de transferencia de cadena para preparar un polímero que tiene una densidad entre 0,885 y 0,950 g/cm.³, un índice en masa fundida, I_2 , < 2,0, una distribución de peso molecular Mw/Mn < 3,0, y una eficiencia del catalizador de más de 0,5 $\rho_{\text{polímero}} / \mu\text{g}_{\text{metal}}$.

A pesar del uso de temperaturas de polimerización en disolución extremadamente altas, los interpolímeros resultantes poseen pesos moleculares relativamente elevados (con los correspondientes índices en masa fundida bajos) y niveles elevados de incorporación de comonomero (bajas densidades). Los inventores han descubierto que los complejos metálicos anteriores pueden activarse con relaciones molares relativamente bajas (100 o menos) de activadores neutros, de ácido de Lewis, tales como alumoxanos, y todavía son capaces de usarse en estas condiciones de alta temperatura y alta conversión con eficiencias de catalizador muy elevadas.

La presente invención tiene como resultado un proceso de polimerización en disolución a alta temperatura para preparar polímeros de etileno y opcionalmente una o más α -olefinas, en condiciones de polimerización en disolución continua en donde una mezcla de reacción que comprende complejo metálico, co-catalizador de activación, agente de transferencia de cadena, etileno y al menos una α -olefina, se añade de forma continua a un reactor que opera bajo condiciones de polimerización en disolución, y el producto polimérico se retira de forma continua o semicontinua del mismo. En una realización, la invención se usa para preparar copolímeros de etileno y al menos una α -olefina C₃₋₂₀, preferentemente etileno y al menos un α -olefina C₆₋₂₀. El proceso puede emplear el uso de composiciones catalíticas que comprendan más de un complejo o compuesto metálico y/o el uso o el empleo de reactores múltiples.

La clave para obtener los beneficios anteriores es el uso de condiciones de polimerización en disolución, temperaturas de 170 °C o 185 °C o incluso 190 °C y hasta 230 °C, o 240 °C o incluso 250 °C, altas conversiones de monómero, son al menos 85 por ciento, y bajas concentraciones de co-catalizador, preferentemente concentraciones molares de alumoxanos que son menores que 200: 1, preferentemente menores que 100: 1, más preferentemente menores que 50: 1 basadas en el contenido de metal de transición del catalizador.

Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de Elementos en la presente memoria se refieren a la Tabla Periódica de Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. Además, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de Elementos utilizando el sistema de nomenclatura IUPAC. A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están en base de peso.

El término "comprender" y derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, se divulgue o no en la presente memoria. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. La expresión "consistir en" excluye cualquier componente, paso o procedimiento no indicado o enumerado de forma específica. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros indicados individualmente, así como a cualquier combinación.

Como se usa en la presente memoria con respecto a un compuesto químico, a menos que se indique específicamente lo contrario, el singular incluye todas las formas isoméricas y viceversa (por ejemplo, "hexano", incluye todos los isómeros de hexano de forma individual o colectiva). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan indistintamente en la presente memoria para hacer referencia a compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El término "átomo" se refiere al constituyente más pequeño de un elemento, independientemente del estado iónico, es decir, si el mismo soporta o no una carga o está unido a otro átomo. El término "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto de carbono o hidrógeno. Los heteroátomos preferidos incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge.

El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen solo hidrógeno y átomos de carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, arilo y alquinilo. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes que no son hidrocarbilo. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo, así como los enlaces entre dos heteroátomos cualquiera, puede ser un enlace covalente simple o múltiple o un enlace de coordinación u otro enlace dativo. Por lo tanto, un grupo alquilo sustituido con un grupo heterocicloalquilo, heterocicloalquilo con sustitución de arilo, heteroarilo, heteroarilo, con sustitución de alquilo, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbiliborilo, dihidrocarbilibosfino, dihidrocarbilibamino, trihidrocarbilsililo, hidrocarbilitio o hidrocarbilsileno se encuentra dentro del alcance del término heteroalquilo. Los ejemplos de grupos heteroalquilo adecuados incluyen grupos cianometilo, benzoilmetilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.

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

"Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono se reemplazan por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalos (para ejemplo, CF_3), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, y hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que están condensados al anillo o anillos aromáticos, unidos covalentemente o unidos a un grupo común tal como un resto de metileno o etileno. El grupo de enlace común también puede ser un carbonilo como en la benzofenona u oxígeno como en el difeniléter o el nitrógeno en la difenilamina.

Las realizaciones de la invención proporcionan un nuevo proceso en disolución para fabricar polímeros de olefina con un complejo de metal de transición homogéneo que contiene una composición de catalizador a alta temperatura, alta eficiencia del catalizador y elevada conversión de monómero en donde los polímeros producidos son de peso molecular suficientemente elevado para permitir aún la presencia de cantidades significativas de un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno para controlar el peso molecular de los polímeros. Los polímeros producidos son de alto peso molecular ($I_2 < 2,0$) y pueden ser de densidad variable (debido a cantidades variables de incorporación de comonómero). De particular interés es la capacidad de producir interpolímeros de etileno que contienen alto contenido de comonómero, de alto peso molecular en estas condiciones de alta temperatura y alta conversión con muy alta eficiencia del catalizador. Estos polímeros tienen distribuciones de peso molecular estrechas ($M_w/M_n < 3,0$) y pueden proporcionar altos niveles de ramificaciones de cadena larga, preferentemente $> 3,0$ ramificaciones de cadena larga por cada 10.000 carbonos, especialmente cuando se emplean complejos metálicos que contienen circonio. Dichos polímeros se emplean de forma apropiada cuando se desea un rendimiento de extrusión mejorado, tal como en resinas de cables y para aislamiento de cables.

Las condiciones de proceso únicas empleadas de acuerdo con la invención se pueden resumir en una ecuación que tiene en cuenta la temperatura de reacción y la conversión de etileno junto con las propiedades poliméricas resultantes de densidad, índice en masa fundida y peso molecular que se producen a estas temperaturas y conversiones. Estas condiciones producen un polímero que da como resultado un valor para el índice de polimerización, Ψ , que es mayor o igual a cero según la siguiente ecuación:

$$\Psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2$$

dónde, T es la temperatura de polimerización en grados Celsius, X es la conversión de etileno en el reactor en porcentaje molar, E es la eficiencia del catalizador en g de polímero producidos por μg de metal en el complejo de metal, ρ es la densidad del polímero resultante en unidades de $\mu g/ml$, I_2 es el índice en masa fundida del polímero en unidades de $dg / minuto$, y las constantes de la ecuación, β_0 - β_5 , son números adimensionales que tienen los valores definidos en la siguiente tabla:

Constante de la Ecuación	Valor	Constante de la Ecuación	Valor
β_0	-13796,073	β_3	62,5876298
β_1	111,445393	β_4	-18931,8878
β_2	137,437524	β_5	-108,320017

Las condiciones de polimerización preferidas son condiciones de polimerización en disolución en estado estacionario, continua, en las que el índice de polimerización anterior es al menos 0,05, más preferentemente al menos 0,1. Aunque las unidades se asocian a los diversos parámetros utilizados en el cálculo del índice de polimerización, solo se emplea como índice el valor adimensional de la suma resultante.

El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto macromolecular preparado por medio de polimerización de uno o más monómeros. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etc., que contienen 5 o más unidades repetidas. Los compuestos que contienen menos de 5 unidades repetitivas se denominan oligómeros. El término "interpolímero" se usa en la presente memoria indistintamente con el término copolímero para hacer referencia a polímeros que incorporan en forma polimerizada al menos dos monómeros copolimerizables, o que incorporan ramificación de cadena larga como resultado de reacciones de terminación de cadena/formación de olefina in situ, y la reincorporación de la olefina formada in situ. Por consiguiente, los copolímeros pueden resultar de la polimerización de un único monómero, en las condiciones de operación correctas. El monómero menos frecuente en el copolímero o interpolímero resultante se denomina generalmente por el término "comonómero". La longitud de cadena de las ramas de cadena larga resultantes mencionadas anteriormente, es por consiguiente más larga que la longitud de carbono resultante de la polimerización de cualquier comonómero añadido deliberadamente, y en particular, más de 6 carbonos. La presencia de ramificación de cadena larga también puede determinarse por la mayor sensibilidad a la cizalladura del polímero, como se divulga en el documento EP-A-608369 y en alguna otra referencia, y determinado por medio de la relación de índice en masa fundida (MIR), una relación de viscosidades de polímeros en masa fundida medida bajo diferentes cargas, especialmente I_{21}/I_2 . Los polímeros preferidos de acuerdo con la invención tienen valores MIR de 30 a 80.

El proceso descrito en la presente memoria se puede emplear para preparar homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno con uno o más olefinas C_{3-20} , copolímeros de etileno con uno o más olefinas C_{6-20} , y etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/4-metil-1-penteno, etileno/estireno, etileno/propileno/estireno, y copolímeros de etileno/1-octeno, terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado, por ejemplo, terpolímeros de EPDM.

Las condiciones de polimerización generalmente se refieren a la temperatura, presión, contenido de monómero (que incluye la concentración de comonómero), concentración de catalizador, concentración de co-catalizador, conversión de monómero u otras condiciones que influyen en las propiedades del polímero resultante. Mediante la operación de acuerdo con las condiciones de polimerización prescritas de la invención, se pueden preparar polímeros de alto peso molecular que tengan una incorporación de comonómero relativamente alta con actividades de catalizador elevadas. En particular, las actividades (basadas en el peso de polímero con respecto a peso del metal de transición) son mayores que 0,5 g/ μ g, preferentemente mayores que 0,55 g/ μ g, y son posibles actividades incluso mayores que 0,6 g/ μ g.

El peso molecular medio del polímero (M_w) se mide por cromatografía de permeabilidad de gel, una técnica que se describe en el documento US-A-5.272.236. Alternativamente, se puede emplear el índice en masa fundida, I_2 , I_{10} o I_{21} , medido por ejemplo de acuerdo con ASTM D-1238, como una indicación del peso molecular. En general, el índice en masa fundida está inversamente relacionado con el peso molecular del polímero. Cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice en masa fundida, aunque la relación no es necesariamente lineal.

El presente proceso de invención es particularmente ventajoso para su uso en condiciones de polimerización en donde una mezcla de reacción que comprende un complejo de metal, activador de co-catalizador, etileno y opcionalmente al menos un comonómero de α -olefina C_{3-20} se añade de forma continua a un reactor que opera en condiciones de polimerización en disolución, en presencia adicional de un agente de transferencia de cadena, y el producto polimerizado se retira de forma continua o semicontinua del mismo. Este proceso puede consistir en:

1) Polimerización de etileno y opcionalmente una o más α -olefinas C_{3-20} que usan el complejo de metal de transición y el co-catalizador de activación, especialmente un ácido de Lewis neutro, más preferentemente un alumoxano, en condiciones de polimerización en disolución continua en presencia adicional del agente de transferencia de cadena a una temperatura de 185 a 250 °C, preferentemente de 200 a 250 °C, en condiciones de alta conversión de etileno (> 85 por ciento) lo que da como resultado un polímero con una densidad entre 0,885 y 0,950 g / cm^3 y un bajo índice

en masa fundida ($I_2 < 2,0$) con una distribución de peso molecular estrecha ($M_w/M_n < 3,0$) y una eficiencia del catalizador de más de $0,5 \text{ polímero} / \mu\text{g}_{\text{metal}}$.

Se usa una cantidad suficiente de un agente de transferencia de cadena de modo que se produce una disminución sustancial de peso molecular (> 30 por ciento) en comparación con una polimerización comparativa sin el uso de un agente de transferencia de cadena. Cuando el agente de transferencia de cadena es hidrógeno, se usa al menos 0,015 por ciento en moles (basado en etileno), y se usa un máximo de aproximadamente 2 por ciento en moles. Además, este proceso se puede usar para producir polímeros que contienen cantidades significativas de ramificaciones de cadena larga.

Los alumoxanos adecuados incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metalumoxano (MAO) o isobutilalumoxano (IBA) así como alumoxanos modificados con ácido de Lewis, tales como trihidrocarbilarumoxano, alumoxanos modificados con triurocarbilarumoxano halogenado o tri(hidrocarbilo)boro halogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado. Los ejemplos incluyen, metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio, metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio y alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Dichos co-catalizadores de activación se divulgan previamente en los documentos US-A-6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379 y en otras referencias.

Co-catalizadores de activación de ácido de Lewis neutros adecuados adicionales incluyen compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C_{1-30} , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos, que tienen de 1 a 30 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado. Además, se pueden emplear di(hidrocarbilo)cinc, haluros de di(hidrocarbilo)aluminio, alcóxidos de di(hidrocarbilo)aluminio y amidas de di(hidrocarbilo)aluminio.

El activador de ácido de Lewis se utiliza preferentemente en proporciones molares de co-catalizador:catalizador de 1-200, preferentemente de 1-150 y lo más preferentemente de 1-100. Los co-catalizadores de alumoxano y alumoxano modificado con ácido de Lewis se utilizan preferentemente en relaciones molares Al:catalizador de 20-200, preferentemente de 30-150 y lo más preferentemente de 40-100. Los co-catalizadores preferidos son metalumoxano, metalumoxano modificado con tri(i-butil)aluminio y metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio.

Se emplean adecuadamente procesos de polimerización de múltiples reactores en la presente invención. Los ejemplos incluyen los sistemas que se describen en el documento US-A-3.914.342, entre otros. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo, empleándose al menos una composición de catalizador de acuerdo con la presente invención en al menos uno de los reactores. Uno o ambos reactores también pueden contener también al menos dos catalizadores que tienen diferente capacidad de incorporación de comonomero y/o capacidad de diferente peso molecular. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferentemente de 200.000 a 500.000) mientras que en el segundo reactor se forma un producto de un peso molecular relativamente bajo (M_w 2.000 a 300.000). Ambos productos de reactor pueden tener densidades similares o diferentes. El producto final es una mezcla de los dos efluentes del reactor que se combinan antes de la desvolatilización para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. En otra realización, el peso molecular de los productos de ambos reactores es casi el mismo, pero las densidades varían en la medida en que uno de los reactores produce un polímero con una densidad dentro el intervalo de 0,865-0,895, mientras que el otro reactor produce polímero con densidad en el rango de 0,885-0,950. Dicho proceso dual de reactor/doble catalizador permite la preparación de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores están conectados en serie, es decir, el efluente del primer reactor se carga en el segundo reactor y se añade opcionalmente monómero nuevo, disolvente e hidrógeno al segundo reactor. Las condiciones del reactor se ajustan de manera que la relación en peso del polímero producido en el primer reactor con respecto al producido en el segundo reactor esté idealmente en el intervalo de 20:80 a 80:20. Además, la temperatura del primer reactor o del segundo reactor o de ambos puede alcanzar las condiciones de temperatura elevada y alta eficiencia que se divulgan en la presente memoria, preferentemente el segundo reactor opera a mayor temperatura y eficiencia.

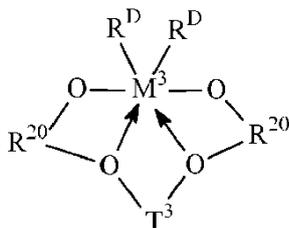
En una realización, uno de los reactores en el proceso de polimerización, que incluye el primero de dos reactores que operan en serie, contiene un catalizador heterogéneo de Ziegler-Natta o un catalizador de cromo conocido en la técnica. Los ejemplos de catalizadores de Ziegler-Natta incluyen, pero sin limitarse a, catalizadores a base de titanio sobre un soporte de $MgCl_2$, y adicionalmente comprenden compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace aluminio-alquilo. Los catalizadores de Ziegler-Natta adecuados y su preparación incluyen, pero no se limitan a, los divulgados en los documentos US-A 4.612.300, 4.330.646 y 5.869.575. Una ventaja única de la presente invención es la capacidad de los presentes catalizadores para operar a pesar de la presencia de cantidades significativas de una composición catalítica heterogénea basada en Ziegler/Natta o cromo o los subproductos resultantes del uso de los mismos.

Los procesos de múltiples catalizadores de reactor individual también son útiles en la presente invención. En una realización, se introducen dos o más catalizadores en un reactor individual en las condiciones de alta temperatura que se describen en la presente memoria, en las que cada catalizador produce inherentemente diferentes copolímeros de poliolefina. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferentemente 200.000 a 500.000) a partir de un catalizador mientras se forma

un producto de un peso molecular relativamente bajo (M_w 2.000 a 300.000) a partir del otro catalizador. Ambas composiciones de catalizador pueden tener una capacidad de incorporación de comonómero similar o diferente. El polímero resultante tendrá propiedades dependientes de la relación de los dos catalizadores que se emplean en el reactor individual. Las combinaciones adecuadas de peso molecular del polímero, capacidad de incorporación de comonómero, procesos y relaciones de catalizadores, para tales productos se divulgan en el documento US-A-6.924.342. Debido a la compatibilidad única de las presentes composiciones catalíticas con otros catalizadores de polimerización de olefinas, que incluyen catalizadores Ziegler/Natta, la segunda composición catalítica puede comprender un complejo metálico como el divulgado en la presente memoria, un complejo de metalloceno u otro complejo metálico que contenga un ligando π (incluyendo complejos metálicos de geometría restringida), o un complejo metálico que contiene un grupo de ligando de heteroátomo polivalente, especialmente complejos basados en piridilamina o imidazolilamina polivalentes.

Complejos de metal

Los complejos metálicos adecuados para usar de acuerdo con la presente invención corresponden a la fórmula:



15 dónde:

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

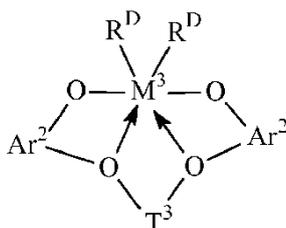
T^3 es un grupo hidrocarbilenilo o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar hidrógeno, o un derivado sustituido de forma inerte del mismo;

20 M^3 es un metal del Grupo 4, preferentemente circonio o hafnio, lo más preferentemente circonio;

R^D , de forma independiente en cada aparición, es un grupo de ligando monovalente o dos grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenilo o hidrocarbodiilo divalente; y

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

Preferentemente, dichos complejos corresponden a la fórmula:



25 donde:
 T^3 es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar hidrógeno, preferentemente un C grupo alquilenilo C_{3-6} sustituido o no sustituido; y

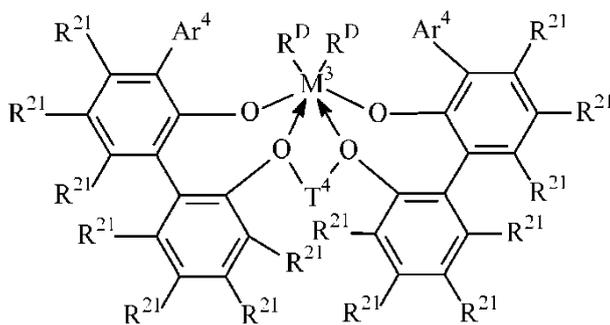
30 Ar^2 , de forma independiente en cada aparición, es un grupo arileno o un grupo arileno con sustitución de alquilo, arilo, alcoxi o amino de 6 a 20 átomos sin contar hidrógeno y sin contar los sustituyentes;

M^3 es un metal del Grupo 4, preferentemente hafnio o circonio, lo más preferentemente circonio;

R^D , de forma independiente en cada aparición, es un grupo de ligando monovalente o dos R^D los grupos juntos son un grupo hidrocarbilenilo o hidrocarbodiilo divalente; y

las interacciones donantes de electrones están representadas por flechas.

35 Los ejemplos más preferidos de complejos metálicos de la fórmula anterior incluyen los siguientes compuestos:



dónde

M^3 es Hf o Zr, preferentemente Zr;

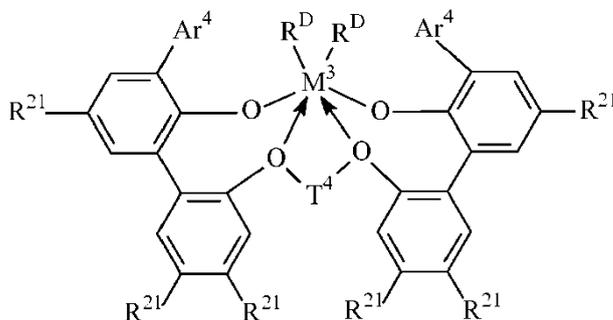
5 Ar^4 es arilo C_{6-20} o derivados sustituidos de forma inerte de los mismos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, naftilo, antracen-5-ilo, 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-ilo y

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

R^{21} , de forma independiente en cada aparición, es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno; y

10 R^D , de forma independiente en cada aparición, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenos divalente, hidrocarbodiilo o trihidrocarbilsililo.

Los complejos de metal especialmente preferidos son compuestos de la fórmula:



15 donde M^3 es Hf o Zr, especialmente Zr;

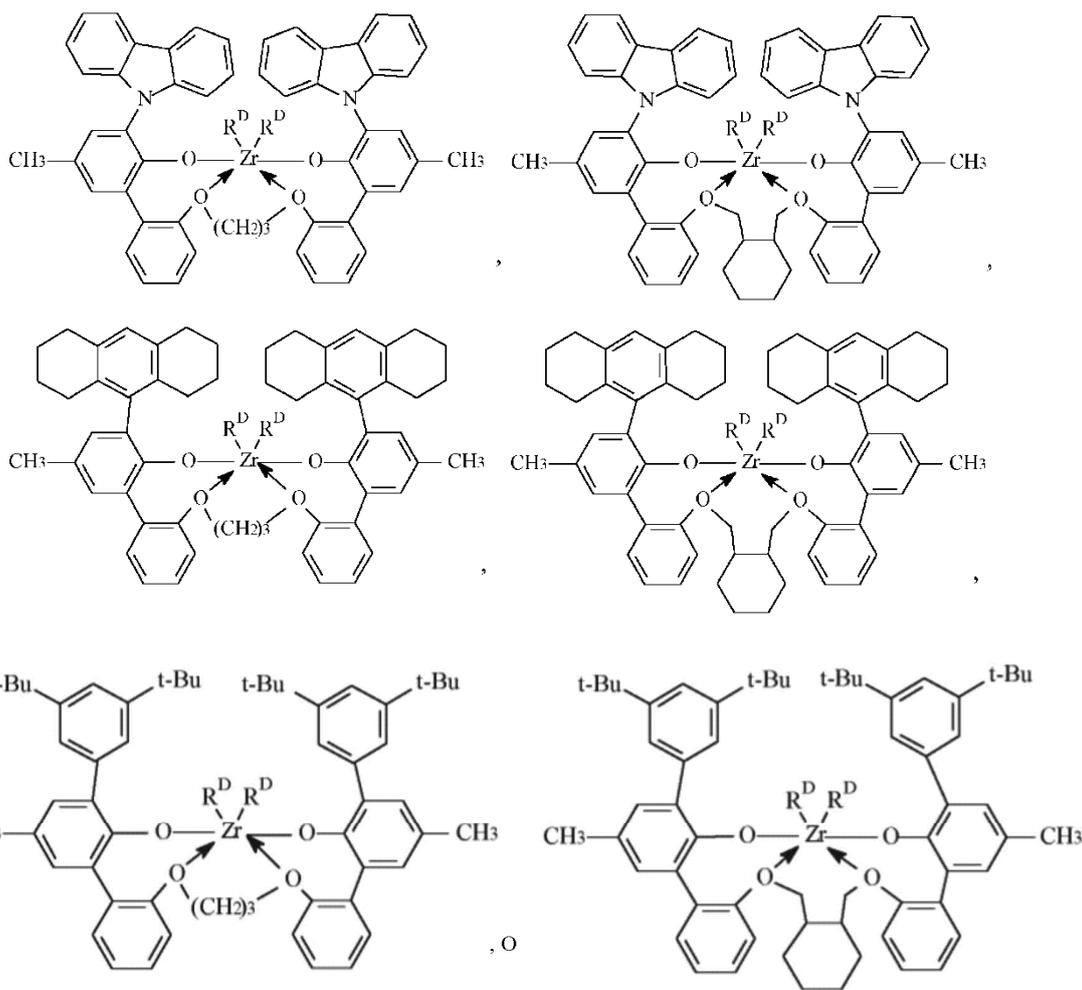
Ar^4 es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo,

R^{21} , de forma independiente en cada aparición, es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno;

T^4 es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, ciclohexanodiilo o ciclohexanodialquilenilo; y

20 R^D , de forma independiente en cada aparición, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenos divalente, hidrocarbodiilo o trihidrocarbilsililo.

Los complejos metálicos más preferidos de acuerdo con la invención corresponden a las fórmulas:



donde

R^D , independientemente en cada aparición, es cloro, metilo o bencilo, y

las interacciones donantes de electrones entre los grupos éter y el circonio están representadas por flechas.

Los ejemplos específicos de los complejos metálicos anteriores son los siguientes compuestos:

- 15 A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo, dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV), bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo, dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV), bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo, dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV),
- 20 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo, dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 25 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo, dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),

- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 5 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 10 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo, dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 15 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 20 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis ((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 25 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 30 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV),
- B) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV),
- 35 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo ,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV) ,
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV),
- 40 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,

- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 5 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 10 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- 15 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 20 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexano-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 25 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexano-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 30 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo ,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV) ,
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butano-1,4-diilcirconio (IV),
- 35 C) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 40 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propano-2-il)propano-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,

- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexano-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 5 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propano-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 10 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- 15 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propano-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 20 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propano-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 25 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 30 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propano-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 35 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV),
- 40 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propano-2-il)butano-1,4 -diilcirconio (IV) dimetilo, y
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV)

Los complejos metálicos anteriores se preparan convenientemente mediante procedimientos estándar de metalación e intercambio de ligando que implican una fuente del metal de transición y una fuente de ligando polifuncional neutro. Además, los complejos también se pueden preparar por medio de un proceso de eliminación e hidrocarbilación de amida a partir de la correspondiente tetraamida de metal de transición y un agente de hidrocarbilación, tal como trimetilaluminio. Las técnicas empleadas son las mismas o análogas a las divulgadas en los documentos US-A 6.320.005, 6.103.657, WO 02/38628, WO 03/40195, US-A-2004/0220050 y otros.

45

El complejo metálico se activa para formar la composición catalítica activa por combinación con un co-catalizador, preferentemente un co-catalizador que forma cationes, especialmente un compuesto catiónico que contiene un anión no coordinante o un ácido de Lewis neutro, preferentemente un alumoxano o alumoxano neutro modificado con ácido de Lewis, o una combinación de los mismos. La activación puede ocurrir antes de la adición de la composición de catalizador al reactor con o sin la presencia de otros componentes de la mezcla de reacción, o *in situ* a través de la adición por separado del complejo metálico y el co-catalizador de activación al reactor.

Monómeros

Las olefinas adecuadas para su uso en la presente memoria incluyen compuestos C_{2-30} alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que contienen una o más insaturaciones etilénicas. Los ejemplos incluyen olefinas o diolefinas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas. Los monómeros olefínicos preferidos incluyen, pero no están limitados a, etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, vinilciclohexano, estireno, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinilciclohexeno, dicitlopentadieno, norbornadieno, etilidenorborneno y mezclas de los mismos.

Los nuevos procesos descritos en la presente memoria son muy adecuados para la producción de polímeros de olefina que comprenden monómeros aromáticos de monovinilideno que incluyen estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno y mezclas de los mismos. En particular, los interpolímeros que comprenden etileno y estireno pueden prepararse ventajosamente siguiendo las consideraciones de la presente memoria. Opcionalmente, se pueden preparar copolímeros que comprenden etileno, estireno y alfa olefina C_{3-20} , que comprenden opcionalmente un dieno conjugado o no conjugado C_{4-20} , que tiene propiedades mejoradas con respecto a las conocidas actualmente en la técnica.

Los dienos no conjugados adecuados incluyen dienos de cadena lineal, cadena ramificada o de hidrocarburo cíclico que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero no se limitan a, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tal como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de anillo individual, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos en anillo condensado y con puente alicíclicos de múltiples anillos, tales como tetrahydroindeno, metiltetrahydroindeno, dicitlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alqueni-, alquiliden-, cicloalqueni- y cicloalquiliden-norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos usados típicamente para preparar EPDM, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitlopentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

Co-catalizadores

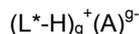
Los co-catalizadores adecuados incluyen aquellos compuestos conocidos previamente en la técnica para uso con complejos de polimerización de olefinas metálicas del Grupo 4. Los ejemplos de co-catalizadores de activación adecuados incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos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

Se pueden usar combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkil 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, combinaciones adicionales de dichas mezclas neutras de ácido de Lewis con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente se puede usar tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico como co-catalizadores de activación. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico:tris(pentafluorofenil-borano):alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferentemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

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

Los aniones preferidos son aquellos que contienen un único complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide portador de carga, cuyo anión es capaz de equilibrar la carga de la especie de catalizador activo (el catión metálico) que se puede formar cuando los dos componentes se combinan. Además, dicho anión debería ser suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo de metal o metaloide se conocen bien, por supuesto, y muchos, particularmente los que contienen un único átomo de boro en la parte de anión, se encuentran disponibles a nivel comercial.

Preferentemente, dichos co-catalizadores pueden estar representados por la siguiente fórmula general:



donde:

L* es una base de Lewis neutral;

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

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

g es un número entero de 1 a 3.

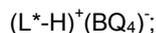
Más preferentemente A^{g-} corresponde a la fórmula: [M'Q₄]⁻;

donde:

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

Q, independientemente en cada aparición, está seleccionado entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo con sustitución de halógeno, hidrocarbilo con sustitución de halógeno, y radicales sililhidrocarbilo con sustitución de halógeno (incluyendo radicales hidrocarbilo halocarbilo-perhalogenados perhalogenados y sililhidrocarbilo perhalogenados), presentando dicho Q hasta 20 carbonos con la condición de que en no más de una aparición sea un haluro de Q. Los ejemplos de grupos Q de hidrocarbiloóxido adecuados se describen en el documento US-A-5.296.433.

En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A⁻. Los co-catalizadores de activación que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de la presente invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



donde:

L* es como se definió anteriormente;

B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos que no son hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión sea un hidrocarbilo de Q.

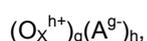
Las sales de bases de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferentemente sales de trialkilamonio que contienen uno o más grupos alquilo C₁₂₋₄₀. Más preferentemente, Q, en cada aparición, es un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como co-catalizador de activación en la preparación de los catalizadores mejorados de la presente invención son sales de amonio trisustituidas tales como:

- tetraquis(pentafluoro)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-(triisopropilsilil)-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,
 sales de dialquil amonio tales como:
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio,
 tetraquis(pentafluorofenil) borato de metiloctadecilamonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilortodecilamonio, y
 20 tetraquis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio;
 sales de fosfonio trisustituidas tales como:
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato 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;
 sales de sulfonio disustituidas tales como:
 30 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di (o-tolil) sulfonio, y
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilcotadecilsulfonio.

Los cationes (L^{*}-H)⁺ preferidos son cationes de metildiocadecilamonio, cationes de dimetiloctadecilamonio y cationes de amonio derivados de mezclas de trialquilaminas que contienen uno o 2 grupos de alquilo C₁₄₋₁₈. Un ejemplo particularmente preferido del último compuesto se basa en una amina de cadena larga comercialmente disponible y se denomina tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis-(seboalquilhidrogenado) metilamonio.

Otro co-catalizador de activación y formación de iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



donde:

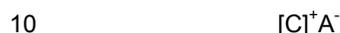
Ox^{h+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de $h+$;

h es un número entero de 1 a 3; y

A^{g-} y g son como se han definido anteriormente.

- 5 Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^{+} o Pb^{+2} . Las realizaciones preferidas de A^{g-} son aquellos aniones previamente definidos con respecto a los co-catalizadores de activación que contienen ácido de Bronsted, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

Otro co-catalizador de activación formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ion carbenio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:

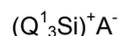


donde:

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

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

- 15 Otro co-catalizador de activación de formación de iones adicional adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ion sililio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



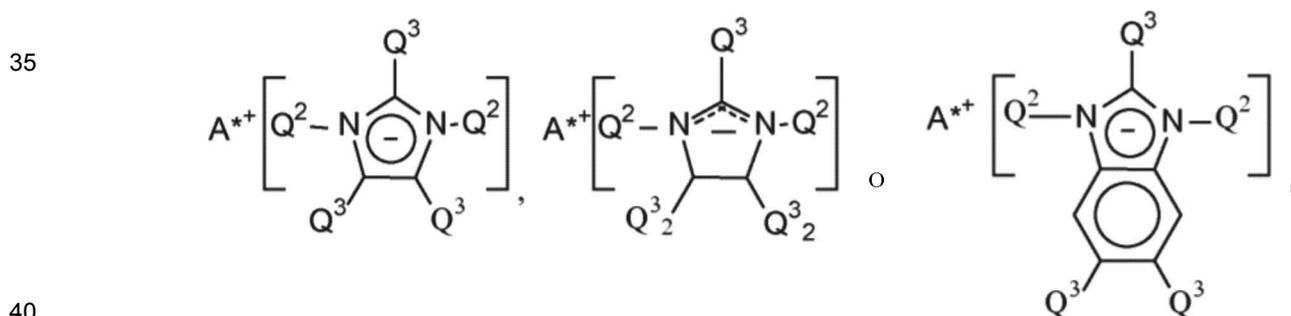
donde:

Q^1 es hidrocarbilo C_{1-10} y A^- es como se definió con anterioridad.

- 20 Los co-catalizadores de activación de sal de sililio preferidos son tetraquispentafluorofenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorofenilborato de trietilsililio y aductos sustituidos con éter de los mismos. Las sales de sililio se han divulgado genéricamente anteriormente en J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, tanto como Lambert, J. B., y col., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se divulga en el documento US-A-5.625.087.

- 25 Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano también son activadores de catalizador eficaces y se pueden usar de acuerdo con la presente invención. Dichos co-catalizadores se divulgan en el documento US-A-5.296.433.

- 30 Una clase de co-catalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados genéricamente aniones expandidos, divulgados adicionalmente en la patente de Estados Unidos 6.395.671, se puede emplear adecuadamente para activar los complejos metálicos de la presente invención para la polimerización de olefinas. En general, estos co-catalizadores (ilustrados por los que tienen imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida o aniones de bencimidazolida sustituida) se pueden representar de la siguiente manera:



40

donde:

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

Q³, independientemente de cada aparición, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo o sililo, (incluyendo mono-, di- y tri (hidrocarbilo) sililo) de hasta 30 átomos sin contar hidrógeno, preferentemente alquilo C₁₋₂₀ alquilo, y

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

- 5 Los ejemplos de estos activadores catalíticos incluyen sales de trihidrocarbilamonio, especialmente, sales de 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-dimetilbenzimidazolida,

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

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,

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

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,

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

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

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

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

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

- 30 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolida.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tal como tris(2,2',2"- nonafluorobifenil) fluoroaluminato. Las combinaciones de activadores también se contemplan en la invención, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse por ejemplo, los documentos EP-A-0 573120, PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de Estados Unidos 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos catalíticos de activación con percloratos, peryodatos y yodatos, incluidos 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 Bronsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalizador se describen en, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, y documentos EP-A-615981 y PCT WO 98/32775.

- 40 Como se mencionó previamente, los co-catalizadores de activación adecuados para su uso en la presente memoria incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metalumoxano (MAO), metalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO) o metalumoxano modificado con tri n-octilaluminio (OMAO); alumoxanos modificados con ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio o perhalogenados

modificados con tri(hidrocarbilo)boro, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y lo más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Dichos co-catalizadores se divulgan previamente en los documentos US-A 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379.

5 El alumoxano, cuando se usa solo como co-catalizador de activación, puede emplearse en <100:1 con respecto a la bibliografía de catalizador predominante, que generalmente es al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en una base molar, y más a menudo alrededor de 1000 veces esta cantidad. Se usa tris(pentafluorofenil)borano, cuando se usa como un co-catalizador de activación, se emplea en una relación molar con respecto al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferentemente de 1:1 a 6:1, lo más preferentemente de 1:1 a 5:1. Los co-catalizadores de activación restantes se emplean generalmente en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

Proceso

15 En general, la polimerización puede realizarse en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización en disolución de olefina. Las temperaturas de polimerización preferidas dependen del contenido de comonomero del polímero resultante. Para polímeros de densidades que varían de 0,885 a 0,940, las temperaturas preferidas oscilan entre 190-250 °C, más preferentemente entre 195-250 °C. Las presiones de polimerización preferidas son de presión atmosférica a 3000 atmósferas (100 kPa a 300 MPa), más preferentemente de 1 MPa a 10 MPa. En la mayoría de las reacciones de polimerización, la relación molar empleada de catalizador:compuesto polimerizable es de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferentemente de 10^{-12} :1 a 10^{-5} :1. La reacción se lleva a cabo en condiciones de polimerización en disolución continua, es decir, condiciones en las que el monómero o monómeros se añaden continuamente a un reactor que opera en condiciones de polimerización en disolución, y el producto polimerizado se extrae y recupera de forma continua o semicontinua.

20 De manera deseable, la mezcla de polimerización comprende un diluyente líquido alifático o alicíclico. Los ejemplos de dichos diluyentes líquidos alifáticos o alicíclicos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; los hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de los mismos; e hidrocarburos perfluorados tales como alcanos C_{4-10} perfluorados y similares. También se pueden incluir pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilbenceno o xileno, pero no se prefieren. Las mezclas de los anteriores también son adecuadas. Un diluyente líquido preferido es una mezcla de hidrocarburos alifáticos oligoméricos hidrogenados que tiene una destilación, ASTM D86, IBP de 118 °C, destilación, ASTM D86, punto seco de 137 °C y peso específico, 15,6 °C, ASTM D 1250 de 0,72, comercializado con el nombre de Isopar™ E, disponible de ExxonMobil Corporation.

35 En el presente proceso, se usan agentes de control de peso molecular o agentes de transferencia de cadena. Los ejemplos de dichos agentes de control de peso molecular incluyen hidrógeno, compuestos de trialkil aluminio, u otros agentes de transferencia de cadena conocidos. Un beneficio particular del uso de la presente invención es la capacidad (dependiendo de las condiciones de reacción) para producir interpolímeros de etileno/ α -olefina de distribución estrecha de peso molecular. Los polímeros preferidos tienen Mw/Mn menor de 2,5, más preferentemente menos de 2,3. Dichos productos poliméricos de distribución estrecha de peso molecular son altamente deseables debido a las propiedades mejoradas de resistencia a la tracción así como a niveles reducidos de sustancias susceptibles de extracción.

40 Sin limitar en modo alguno el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo el presente proceso de polimerización es el siguiente. En un reactor de tanque agitado, los monómeros a polimerizar se introducen de forma continua junto con cualquier disolvente o diluyente. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente por monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. El catalizador junto con el co-catalizador y el agente de transferencia de cadena opcional se introducen de forma continua o intermitente en la fase líquida del reactor o en cualquier parte reciclada del mismo. La temperatura del reactor se puede controlar ajustando la relación disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como mediante el uso de serpentines de refrigeración o calentamiento, camisas o ambos. La velocidad de polimerización está controlada por la velocidad de adición del catalizador. La presión se controla mediante el caudal de monómero y las presiones parciales de los componentes volátiles. El contenido de etileno del producto polimérico se determina por medio de la relación de etileno con respecto a comonomero en el reactor, que se controla manipulando las velocidades de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, vigilando otras variables de polimerización tales como la temperatura, la concentración de monómero o el agente de transferencia de cadena mencionado con anterioridad. Al abandonar el reactor, el efluente entra en contacto con un agente de inactivación del catalizador tal como agua, vapor o un alcohol. La disolución polimérica se calienta opcionalmente, y el producto polimérico se recupera por evaporación instantánea de monómeros gaseosos así como del disolvente o diluyente residual a presión reducida, y, si fuese necesario, llevando a cabo una desvolatilización adicional en un equipo tal como un extrusor de desvolatilización. En un proceso continuo, el tiempo medio de residencia del catalizador y el polímero en el reactor generalmente es de 5 minutos a 8 horas, y preferentemente de 10 minutos a 6 horas.

Alternativamente, la polimerización anterior se puede llevar a cabo en un reactor de bucle continuo con o sin un gradiente de monómero, comonómero, catalizador o co-catalizador establecido entre regiones diferentes del mismo, opcionalmente acompañado por la adición por separado de catalizadores y/o agente de transferencia de cadena, y operando en condiciones de polimerización en disolución adiabáticas o no adiabáticas o combinaciones de las condiciones anteriores del reactor. Los ejemplos de reactores de bucle adecuados y una diversidad de condiciones de operación adecuadas para su uso se encuentran en los documentos US-A-5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

Se pueden emplear soportes en la presente invención, especialmente en polimerizaciones en suspensión o en fase gaseosa. Los soportes adecuados incluyen sólidos, particulados, de alta área superficial, óxidos metálicos, óxidos de metaloides, o mezclas de los mismos (a los que se hace referencia indistintamente como un óxido inorgánico). Los ejemplos incluyen: talco, sílice, alúmina, magnesia, titania, zirconia, Sn₂O₃, aluminosilicatos, borosilicatos, arcillas y mezclas de los mismos. Los soportes adecuados preferentemente tienen un área superficial como se determina mediante porosimetría de nitrógeno usando el método B.E.T. de 10 a 1000 m²/g, y preferentemente de 100 a 600 m²/gramo. El tamaño medio de partícula es típicamente de 0,1 a 500 μm, preferentemente de 1 a 200 μm, más preferentemente de 10 a 100 μm.

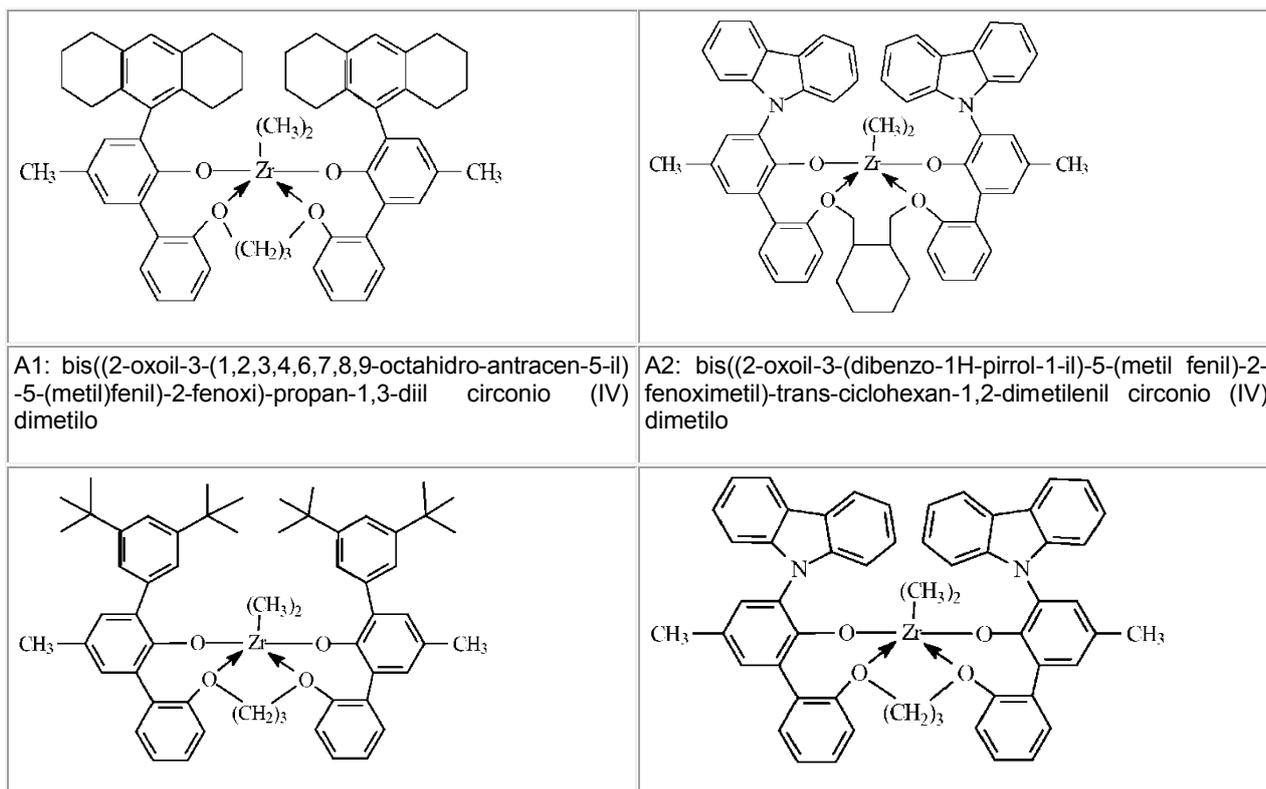
En una realización de la invención, la presente composición de catalizador y el soporte opcional se pueden secar por pulverización o se pueden recuperar de otro modo en forma sólida particulada para proporcionar una composición que se transporta y maneja de forma fácil. Los métodos adecuados para secar por pulverización una suspensión que contiene líquido se conocen bien en la técnica y se emplean de manera útil en la presente memoria. Las técnicas preferidas para secar mediante pulverización las composiciones de catalizador de la presente invención se describen en los documentos US-A-5.648.310 y 5.672.669.

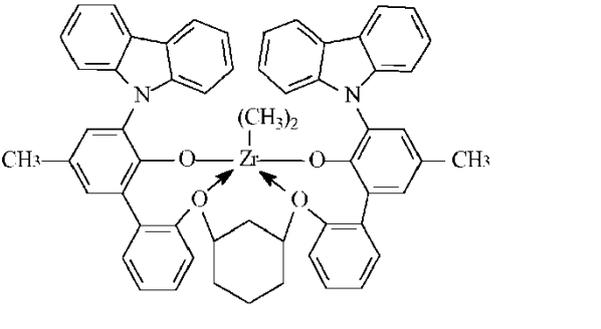
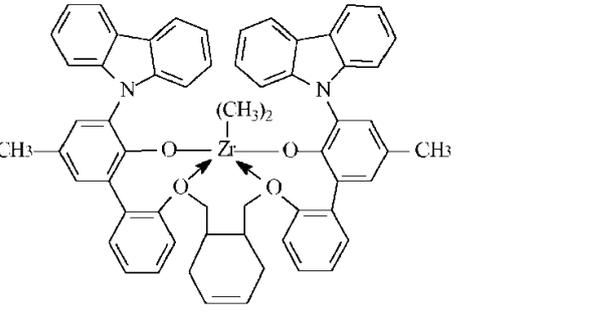
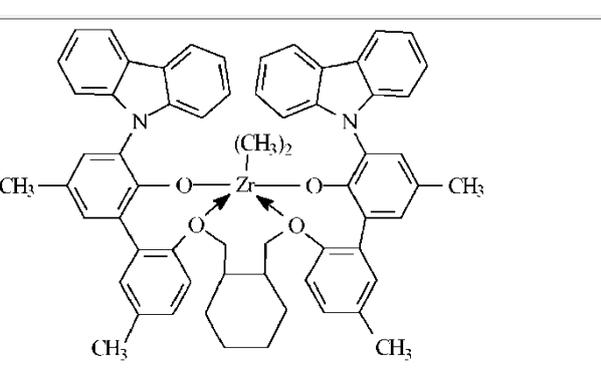
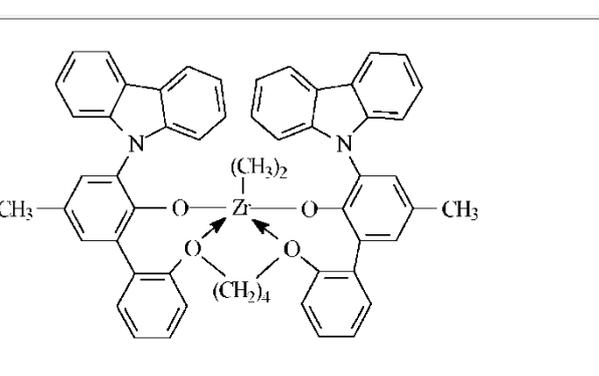
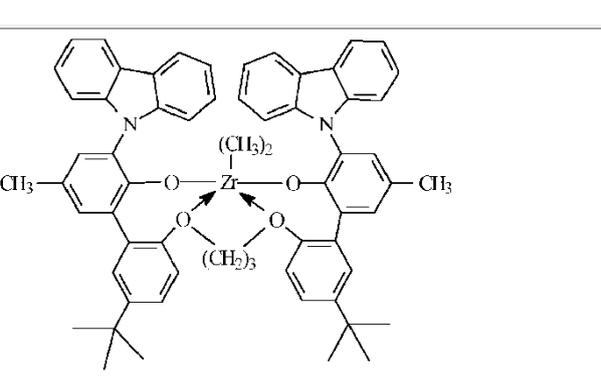
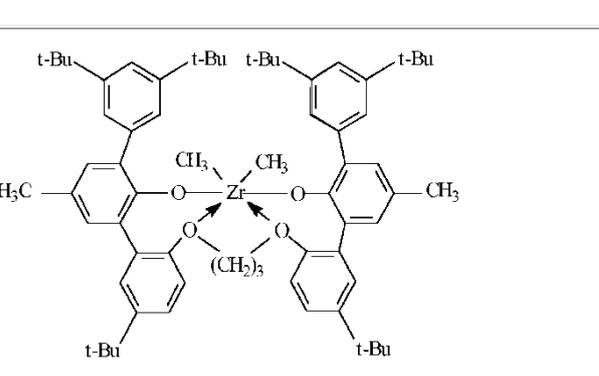
La polimerización se lleva a cabo como una polimerización en disolución continua, en la que los componentes del catalizador, monómeros, y opcionalmente disolvente, adyuvantes, agentes de neutralización y coadyuvantes de polimerización se suministran de forma continua a la zona de reacción y el producto polimérico se retira de forma continua. Dentro del alcance del término "continuo" y la expresión "de forma continua", tal y como se usan en el presente contexto, están aquellos procesos en los que hay adiciones intermitentes de reaccionantes y retirada de productos a intervalos regulares o irregulares pequeños, de modo que, con el tiempo, el proceso general sea sustancialmente continuo.

Ejemplos 1-10

Preparación del complejo de metal

Los procedimientos sintéticos del documento US-A-2004/0010103 se repitieron sustancialmente para preparar complejos metálicos A1-A10.



A3: bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetil-etil)fenil-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-propan-1,3-diil circonio (IV) dimetilo	A4: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-propan-1,3-diil circonio (IV) dimetilo
	
A5: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diil circonio (IV) dimetilo	A6: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil circonio (IV) dimetilo
	
A7: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil circonio (IV) dimetilo	A8: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-butan-1,4-diil circonio (IV) dimetilo
	
A9: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-(2-metil)propan-2-il)-2-fenoxi)propan-1,3-diil circonio (IV) dimetilo	A10: bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-(5-metil)fenil)-(4-(1,1-dimetiletil)2-fenoxi)-propan-1,3-diil circonio (IV) dimetilo

Polimerización - Reactor de disolución continua

Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de autoclave controlado por ordenador equipado con un agitador interno. Se suministran el disolvente de alcanos mixtos purificado (Isopar™ E disponible de ExxonMobil, Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno a un reactor de 3,8 litros equipado con una camisa para el control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de flujo de masa. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal de solvente y la presión en el reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos para las líneas de lavado

de catalizador y co-catalizador y el agitador del reactor. Estos flujos se miden con medidores de flujo másico Micro-Motion y se controlan mediante válvulas de control o mediante el ajuste manual de las válvulas de aguja. El disolvente restante se combina con 1-octeno, etileno e hidrógeno y se alimenta al reactor. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno al reactor según sea necesario. Se controla la temperatura de la disolución de monómero/disolvente mediante el uso de un intercambiador de calor antes de la entrada en el reactor. Esta corriente entra a la parte inferior del reactor. Las disoluciones de componentes de catalizador se dosifican usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen en la parte inferior del reactor. El reactor se opera lleno de líquido a 500 psig (3,45 MPa) con agitación intensa. El producto se elimina a través de las líneas de salida en la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor tienen trazado de vapor y están aisladas. La polimerización se detiene mediante la adición de una pequeña cantidad de agua en la línea de salida junto con cualquier estabilizador u otro aditivo y haciendo pasar la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El producto polimérico se recupera mediante extrusión usando un extrusor de desvolatilización y un dispositivo de formación de pellas refrigerado por agua. Los detalles del proceso y los resultados se recogen en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1

Ensayo	Catalizador ¹	MI	Densidad (g/cc)	Disolvente (kg / h)	C ₂ Flujo (kg / h)	C ₈ Flujo (kg / h)	H ₂ Flujo ² (sccm)	Conv. ³ (%)	Temp . (° C)	Ef. ⁴	Ψ
1	A1	0,91	0,910	12,7	1,68	0,91	52,1	91,6	200	1,1	3824,54
2*	A1	0,97	0,870	11,7	1,25	2,72	7,2	91,5	180	1,4	2351,44
3	A2	0,94	0,911	13,3	1,68	0,52	46,5	93,5	190	7,6	3355,86
4	A2	1,00	0,908	"	"	0,68	36,9	91,7	201	2,6	4071,73
5*	A2	0,42	0,868	12,7	1,25	1,84	3,0	91,2	179	2,1	2340,02
6*	A2	0,86	0,869	"	"	1,80	3,2	91,1	183	1,5	2667,91
7	A2	0,86	0,934	"	1,91	0,11	109,9	92,5	200	3,2	3630,72
8	A4	0,88	0,917	12,6	1,68	0,59	35,4	91,4	190	0,9	2540,81
9*	A4	0,95	0,917	"	"	"	73,5	91,4	160	1,2	-791,36
10*	A5	1,05	0,909	12,7	"	0,50	38,0	90,6	160	1,8	-723,13
11*	A6	1,09	0,908	"	"	0,59	40,8	90,4	160	2,1	-717,25
12	A6	1,03	0,909	"	"	"	6,1	88,4	188	0,8	2034,55
13	A10	1,14	0,907	13,0	"	0,77	52	91,7	190	1,4	2774,49

¹ el catalizador se co-alimentó con 1,2 equivalentes de un activador de borato: tetraquis (pentafluorofenil) borato de (seboalquilo bis-hidrogenado) metilamonio junto con 5 equivalentes de alumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO)

² cm³ estándar/ min

³ Porcentaje molar de conversión de etileno en el reactor (medido en el efluente del reactor)

⁴ eficiencia, g PE/μg Zr

* no de acuerdo con la invención.

ES 2 651 590 T3

Los ensayos de la Tabla 2 representan polimerizaciones que se llevaron a cabo usando bajos niveles de alumoxano como único co-catalizador de activación a altas temperaturas.

Tabla 2

Ensayo	Cataliz. ¹	Relación A1	MI	Densidad (g / cc)	Flujo de disolv.. (kg / h)	C ₂ Flujo (kg / h)	C ₈ Flujo (kg / h)	H ₂ Flujo ² (sccm)	Purga Conv.. (%)	Temp. (° C)	Ef. ⁴	Ψ
14	A2	97,8	0,96	0,919	12,3	1,81	0,36	93,5	92,1	190	3,1	2728,18
15	A7	50,2	0,98	0,910	12,6	1,68	0,59	53,0	91,7	190	2,2	2785,09
16*	A7	50,4	1,00	0,909	"	"	"	62,2	90,5	160	4,0	-593,77
17	A8	50,4	0,86	0,910	"	"	"	34,6	89,7	190	0,6	2423,08
18*	A8	50,3	1,59	0,911	"	"	"	74,3	90,3	160	1,0	-910,79
19	A9	50,4	0,87	0,911	"	"	"	24,9	92,5	190	1,8	2862,99
20*	A9	49,2	1,06	0,910	"	"	"	46,7	89,9	160	5,5	-607,78

¹ el catalizador se co-alimentó con alumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO)

² cm³ estándar/ min

³ porcentaje de conversión de etileno en el reactor

⁴ eficiencia, g PE/μg Zr

* no de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización de etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en condiciones de polimerización en disolución continua para preparar un polímero de alto peso molecular, comprendiendo dicho proceso llevar a cabo la polimerización en presencia de una composición catalítica que comprende un complejo de metal de transición y un co-catalizador de activación en condiciones que dan como resultado un valor para el índice de polimerización, Ψ , que es mayor o igual a cero según lo determinado por la siguiente ecuación:

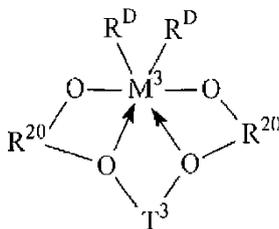
$$\Psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2,$$

- donde, T es la temperatura de polimerización en grados Celsius, X es la conversión de etileno en el reactor en porcentaje molar, E es la eficiencia del catalizador en g de polímero producido por μg de metal en el complejo de metal alimentado al reactor por unidad de tiempo, ρ es la densidad del polímero resultante en unidades de g/ml, I_2 es el índice en masa fundida del polímero en unidades de dg/minuto, y las constantes de la ecuación, β_0 - β_5 , son adimensionales y tienen los valores definidos en la siguiente tabla:

Constante de Ecuación	Valor	Constante de Ecuación	Valor
β_0	-13796,073	β_3	62,5876298
β_1	111,445393	β_4	-18931,8878
β_2	137,437524	β_5	-108,320017

- donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura de 170 a 250 °C en presencia de un agente de transferencia de cadena para preparar un polímero que tiene una densidad entre 0,885 y 0,950 g/cm³, un índice en masa fundida, I_2 , < 2,0, una distribución de peso molecular Mw/Mn < 3,0, y una eficiencia de catalizador de más de 0,5 polímero/ μg metal.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el agente de transferencia de cadena está presente en una cantidad tal que la disminución de Mw del polímero resultante es > 30 por ciento en comparación con el Mw del polímero resultante preparado en ausencia de agente de transferencia de cadena.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el agente de transferencia de cadena es hidrógeno presente en el reactor en una cantidad de 0,015 a 2 por ciento en moles basado en etileno.
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que el etileno y uno o más α -olefinas C₃₋₂₀ se copolimerizan.
5. El proceso de la reivindicación 4, en el que el etileno y una o más α -olefinas C₆₋₂₀ se copolimerizan.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el proceso se lleva a cabo a una temperatura de 185 a 250 °C.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el complejo metálico corresponde a la fórmula:

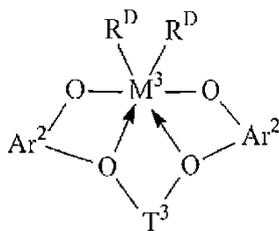


dónde:

- R^{20} es un grupo aromático alifático, aromático o sustituido de forma inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar hidrógeno, o un derivado polivalente del mismo;
- T^3 es un grupo hidrocarbilenilo o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar hidrógeno, o un derivado del mismo sustituido de forma inerte;
- M^3 es un metal del Grupo 4;
- R^D , de forma independiente en cada aparición, es un grupo de ligando monovalente o dos grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenilo o hidrocarbodiilo divalente; y

los enlaces y las interacciones donantes de electrones vienen representados por líneas y flechas, respectivamente.

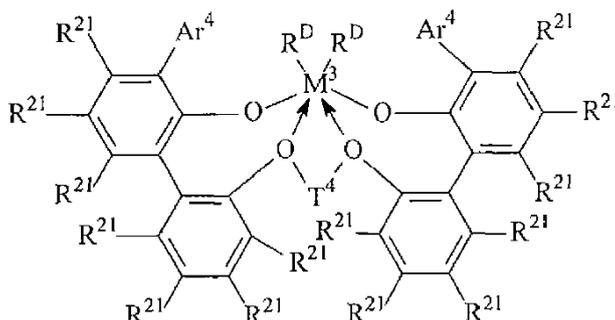
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el complejo metálico corresponde a la fórmula:



donde:

- 5 T³ es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar hidrógeno;
- Ar², de forma independiente en cada aparición, es un grupo arileno o arileno alquil-, aril-, alcoxi o amino-sustituido de 6 a 20 átomos sin contar hidrógeno y sin contar los sustituyentes;
- M³ es un metal del Grupo 4;
- 10 R^D, de forma independiente en cada aparición, es un grupo de ligando monovalente o dos grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilo o hidrocarbodiilo divalente; y
- las interacciones donantes de electrones están representadas por flechas.

9. El proceso de la reivindicación 8, en el que el complejo metálico corresponde a la fórmula:



donde M³ es Hf o Zr;

- 15 Ar⁴ es arilo C₆₋₂₀ o derivados sustituidos de forma inerte de los mismos;
- T⁴, de forma independiente en cada aparición, comprende un grupo alquileo C₃₋₆, un grupo cicloalquileo C₃₋₆ o un derivado sustituido de forma inerte del mismo;
- R²¹, de forma independiente en cada aparición, es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno; y
- 20 R^D, de forma independiente en cada aparición, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilo divalente, hidrocarbodiilo o trihidrocarbilsililo.

10. El proceso de la reivindicación 9 en el que M³ es Zr.

11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el complejo metálico se selecciona del grupo que consiste en:

- 25 A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2 -diilcirconio (IV) dimetilo, dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2 diil-circonio (IV), bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo, dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV), bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,

- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propan-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 5 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 10 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 15 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexano-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- 20 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexano-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 25 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexeno-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 30 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexeno-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 35 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 40 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)butan-1,4-diilcirconio (IV),
- B) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV),

- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV) ,
 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))propan-1,2-diilcirconio (IV),
- 5 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexano-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 10 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
 dicloruro bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 15 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilocirconio (IV) dimetilo,
- 20 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 25 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 30 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 35 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilocirconio (IV) dimetilo,
- 40 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV),
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo ,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV) ,
 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,
 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))butano-1,4-diilcirconio (IV),

- C) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-2-fenoxi)propano-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diilcirconio (IV),
- 5 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletíl)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletíl)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)propan-1,2-diiloxirconio (IV),
- 10 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 15 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletíl)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 20 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletíl)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-trans-ciclohexan-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- 25 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propano-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletíl)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 30 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletíl)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexan-1,3-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- 35 dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexeno-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propano-2-il)-cis-ciclohexeno-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 40 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletíl)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV) dimetilo,
- dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletíl)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)-cis-ciclohexen-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio (IV),
- 45 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo,

ES 2 651 590 T3

dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV),

bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV) dimetilo

dicloruro de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV),

5 bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4 -diilcirconio (IV) dimetilo, y

dicloruro de bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-(5-(2-metil)propan-2-il)butan-1,4-diilcirconio (IV).