(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 680 941**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/50 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2014 PCT/US2014/019990**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14137927**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2014 E 14759912 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2964682**

(54) Título: **Transferencia de cadena reversible en polimerización de poliolefinas con catalizadores de piridildiamida**

(30) Prioridad:

06.03.2013 US 201361773486 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.09.2018

(73) Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US

(72) Inventor/es:

HAGADORN, JOHN R.;
YANG, JIAN y
PALAFOX, PATRICK J.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 680 941 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

Transferencia de cadena reversible en polimerización de poliolefinas con catalizadores de piridildiamida

Campo de la invención

Las presentes invenciones se refieren al uso de catalizadores de piridildiamidas de metales de transición en procedimientos de polimerización en presencia de agentes de transferencia de cadenas, tales como dietilcinc. El procedimiento puede usarse en procedimientos discontinuos para producir polímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha o en reactores en serie para producir copolímeros de bloques, especialmente copolímeros de etileno y α-olefina o más particularmente copolímeros de bloques de etileno. Alternativamente, el procedimiento puede usarse para producir polímeros funcionalizados en los extremos.

Antecedentes de la invención

La producción de copolímeros de bloques puede llevarse a cabo mediante el uso de catalizadores que sufren una transferencia de cadenas rápida y reversible a un metal de grupo principal en combinación con dos o más reactores en serie que se hacen funcionar bajo diferentes condiciones de procedimiento. Para permitir esta tecnología, es útil identificar catalizadores y condiciones de procedimiento bajo las que se produzca una transferencia de cadenas rápida y reversible a agentes de transferencia de cadenas adecuados. Tal tecnología podría ser útil en la preparación de copolímeros de bloques.

Un “copolímero de bloques” es un polímero que consiste en múltiples secuencias, o bloques, del mismo monómero que alternan en serie con bloques de monómero diferentes. Los bloques están unidos covalentemente unos a otros, tal como en el modo AAAABABBABAAAA (A y B son tipos diferentes de monómeros). Los copolímeros de bloques se clasifican en base al número de bloques que contienen y cómo están dispuestos los bloques. Por ejemplo, los copolímeros de bloques con dos bloques se llaman dibloques; aquellos con tres bloques son tribloques; y aquellos con más que tres se llaman multibloques. Las clasificaciones por disposición incluyen la disposición lineal, o extremo a extremo, y la disposición de estrella, en la que un polímero es la base para múltiples ramas. Un ejemplo común de uso de un copolímero de bloques es en la preparación de suelas para zapatos y bandas de rodadura para neumáticos. Estos artículos están construidos con caucho SBS, o poli(estireno-butadieno-estireno), que es un caucho duro.

La importancia de los copolímeros de bloques puede verse en su amplio abanico de propiedades. Estas propiedades se hacen posibles debido a la combinación de polímeros diferentes en secuencia alternante. Un ejemplo de tal manipulación de propiedades puede verse en espumas de poli(uretano), que se usan en ropas de cama y tapizados. El poli(uretano), un copolímero multibloques, se caracteriza por resiliencia a alta temperatura y flexibilidad a baja temperatura.

Otro uso importante de los copolímeros de bloques es en adhesivos fusibles industriales. Combinando poliestireno o poliolefinas con polímeros que exhiben propiedades similares al caucho y adhesivas, pueden formarse adhesivos robustos que se activan por calor. La estructura de este copolímero utiliza bloques de poliestireno o poliolefina en el exterior y el bloque de caucho en el interior. Cuando se aplica calor, las partes de poliestireno o poliolefina se funden y permiten un flujo similar a un líquido limitado. La sección media causa adhesión, y después de que la temperatura cae, la resistencia del copolímero de bloques se restaura. Esta propiedad, hecha posible mediante la combinación de poliolefinas con otros polímeros, hace a este copolímero de bloques un adhesivo importante.

La solicitud de patente internacional WO 2007/130306 describe una clase de catalizadores de imidazoldiílo de metal de transición que son útiles para preparar poliolefinas de distribuciones de pesos moleculares amplias, pero no se ha mostrado que sean útiles en la preparación de los copolímeros de bloques que se desean. Se han descrito catalizadores de piridildiamida en la patente de EE.UU. 7.973.116, el documento U.S. 2011/0224391, el documento U.S. 2011/0301310 y el documento U.S. 2012/0071616. Estos catalizadores de piridildiamida son útiles en la preparación de distribuciones de pesos moleculares muy estrechas (menos que 2,5). Lo que se necesita es un método para usar este tipo de catalizador en la producción de poliolefinas de bloques de pesos moleculares estrechos.

Otras referencias de interés incluyen la patente de EE.UU. 7.858.706.

Compendio de la invención

Se describe un procedimiento para producir copolímeros de etileno y α-olefina que comprende poner en contacto etileno y una α-olefina C3 a C10 con un componente catalítico de piridildiamida de metal de transición (MPN3) y un activador, así como de 100 equivalentes a 1.000 equivalentes, con relación al componente catalítico, de un agente de transferencia de cadena; aislar un copolímero de etileno-α-olefina que tiene una Tm menor que 140, una MWD menor que 2,5, y un peso molecular medio ponderal (Mw) dentro del intervalo de 5 kDa a 500 kDa, en donde el agente de transferencia de cadenas se selecciona de compuestos de dialquilcinc, donde el alquilo se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo y fenilo.

También se describe un procedimiento para producir copolímeros de etileno y α-olefina que comprende poner en contacto etileno y una α-olefina C3 a C10 con un componente catalítico de piridildiamida de metal de transición (MPN3)

y un activador, así como de 100 equivalentes a 1.000 equivalentes, con relación al componente catalítico, de un agente de transferencia de cadena; en donde el contacto tiene lugar primero en ausencia del agente de transferencia de cadenas, y se aísla primero un copolímero de etileno-α-olefina que tiene un peso molecular medio ponderal (Mw) dentro del intervalo de más que 200 kDa; seguido de la adición del agente de transferencia de cadenas y el aislamiento de un copolímero de etileno-α-olefina que tiene un Mw menor que 400 kDa, o dentro de un intervalo de 5 a 200 kDa.

Descripción detallada

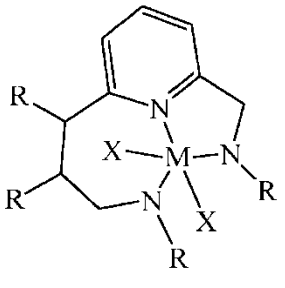
Los inventores han encontrado un sistema catalítico y una técnica para producir copolímeros olefínicos de pesos moleculares muy estrechos, y en particular, una técnica para adaptar las propiedades de tales copolímeros manipulando las capacidades de transferencia de cadenas del sistema catalítico. Este tipo de manipulación es adecuada idealmente para preparar copolímeros de bloques donde las longitudes de las cadenas poliméricas son alternadamente de homopolímero o copolímero. El sistema catalítico incluye un componente catalítico de piridildiamida de metal de transición (MPN3) y un activador y relaciones relativas de un agente de transferencia de cadenas. Así, los inventores han encontrado un procedimiento para producir copolímeros de etileno y α-olefina que comprende poner en contacto etileno y una α-olefina C3 a C10 con el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición (MPN3) y un activador, así como de 100 o más equivalentes, hasta 1.000 equivalentes con relación al componente catalítico de un agente de transferencia de cadenas, y aislar un copolímero de etileno-α-olefina que tiene una temperatura de punto de fusión (Tm) menor que 140°C, una MWD menor que 2,5, y un peso molecular medio ponderal (Mw) dentro del intervalo de 5 kDa a 500 kDa.

El "agente de transferencia de cadenas" se selecciona de compuestos de dialquilcinc, donde el alquilo se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo y fenilo. El procedimiento de la invención se caracteriza en un aspecto por que la presencia del agente de transferencia de cadenas aumenta la actividad del componente catalítico MPN3 en un factor de al menos 2 o 3 o 4 o 5 o 6 en relación a la actividad bajo las mismas condiciones cuando no está presente el agente de transferencia de cadenas. Deseablemente, la actividad del componente catalítico MPN3 en presencia del agente de transferencia de cadenas (a cualquier nivel y condiciones indicadas en la presente memoria), un rasgo deseable del agente, puede estar dentro del intervalo de 90.000 o 100.000 o 150.000 g/mmol/h/bar a 200.000 o 250.000 o 300.000 o 400.000 g/mmol/h/bar. En ausencia del agente de transferencia de cadenas, el componente catalítico MPN3 tiene una actividad menor que 90.000 o 85.000 o 80.000 o 50.000 g/mmol/h/bar, pero típicamente al menos 50 o 100 g/mmol/h/bar.

En un aspecto ilustrativo de la invención global, el contacto del sistema catalítico (que incluye el MPN3 y el activador) tiene lugar primero en ausencia del agente de transferencia de cadenas y se aísla primero un copolímero de etileno-α-olefina que tiene un peso molecular medio ponderal (Mw) dentro del intervalo de más que 200 o 300 o 400 o 450 kDa; seguido de la adición del agente de transferencia de cadenas y el aislamiento de un copolímero de etileno-α-olefina que tiene un Mw menor que 400 o 300 o 200 o 100 kDa, o dentro de un intervalo de 5 o 8 kDa a 50 o 100 o 200 kDa. En otro aspecto, el contacto puede tener lugar primero en ausencia del agente de transferencia de cadenas, donde se aísla primero el copolímero de etileno-α-olefina que tiene una MWD dentro del intervalo de 1,5 o 1,7 a 2,2 o 2,5; seguido de la adición del agente de transferencia de cadenas y el aislamiento del copolímero de etileno-α-olefina que tiene una MWD menor que 2,0 o 1,7 o 1,5 o 1,3. MWD se define que es Mw/Mn.

Por “aislado” lo que se quiere decir es que el polímero está contenido en un reactor, bien en un reactor independiente del reactor inicial en el que se forma el copolímero, o bien el mismo reactor, y las condiciones se cambian durante tal aislamiento a fin de realizar la siguiente etapa de la polimerización, tal como por adición del agente de transferencia de cadenas. La primera y posteriores etapas pueden realizarse en el mismo reactor, y preferiblemente es así. Alternativamente, “aislado” puede incluir la retirada real del copolímero formado en esa etapa y un almacenamiento temporal o bien a largo plazo para una reacción posterior bajo las mismas o diferentes condiciones que en la primera reacción de polimerización.

El “sistema catalítico” es una combinación de al menos el MPN3 y un activador como se conoce en la técnica, y opcionalmente el agente de transferencia de cadenas. El MPN3 puede describirse de varias maneras. Preferiblemente, el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición se selecciona de compuestos de la siguiente fórmula estructural:

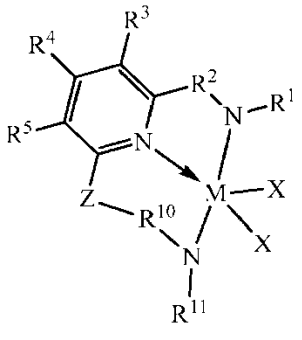


(1)

en donde M es un metal de transición del Grupo 4 (numerado como en Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 13ª

ed, 1997), preferiblemente circonio o hafnio, y cada grupo R se selecciona independientemente de hidrógeno o alquilos o arilos, y en donde cualesquiera grupos R adyacentes pueden formar un anillo alifático o aromático; y X es un halógeno o alquilo.

Más preferiblemente, el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición se selecciona de la siguiente fórmula estructural (2):



(2)

en donde M es un metal de transición del Grupo 4, preferiblemente hafnio o circonio, lo más preferiblemente hafnio;

R^1 y R^{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos (tales como alquilos, arilos), hidrocarbilos sustituidos (sustituyentes colgantes del hidrocarbilo), heterohidrocarbilos (átomos no de carbono dentro del hidrocarbilo), y grupos sililo;

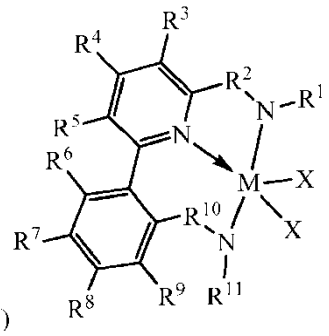
R^2 y R^{10} son cada uno, independientemente, hidrocarbilos divalentes;

R^3, R^4, y R^5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (p.ej., alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (p.ej., heteroarilo), alcoxi, ariloxi, halógeno, amino y sililo, y en donde grupos R adyacentes pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo o heterocíclico sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

X es un grupo saliente aniónico, donde los grupos X pueden ser iguales o diferentes y cualesquiera dos grupos X pueden enlazarse para formar un grupo saliente dianiónico; y

Z es $-(R^{14})_pQJ(R^{15})_q-$, en donde Q es carbono, oxígeno, nitrógeno o silicio, y donde J es carbono o silicio, p es 1 o 2; y q es 1 o 2; y R^{14} y R^{15} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (preferiblemente alquilos), e hidrocarbilos sustituidos, y en donde grupos R^{14} y R^{15} adyacentes pueden unirse para formar un anillo aromático o de hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 o 8 átomos de carbono de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales.

Incluso más preferiblemente, el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición se selecciona de la siguiente fórmula estructural (3):

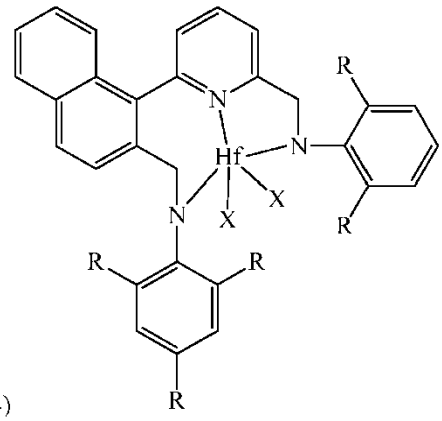


(3)

en donde M es un metal de transición del Grupo 4, preferiblemente hafnio; R^1 y R^{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos (tales como alquilos, arilos), hidrocarbilos sustituidos (sustituyentes colgantes del hidrocarbilo), heterohidrocarbilos (átomos no de carbono dentro del hidrocarbilo), y grupos sililo; R^2 y R^{10} son cada uno, independientemente, hidrocarbilos C1 a C4 divalentes o arilos C5 a C12; R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (p.ej., alquilos y arilos, especialmente alquilos C1 a C6, alquilos cíclicos, y arillos de anillo único o doble), hidrocarbilos sustituidos (p.ej., heteroarilo), alcoxi, ariloxi, halógeno, amino y sililo, y en donde grupos R adyacentes pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo o heterocíclico sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 o 8 átomos de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; X es un grupo saliente aniónico como se describió

anteriormente.

Incluso más preferiblemente, el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición se selecciona de compuestos de la siguiente fórmula estructural (4):



(4)

en donde cada grupo R se selecciona de metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo y terc-butilo; y X es un halógeno o alquilo.

Como se mencionó, el sistema catalítico que incluye el MPN3 incluye también un activador. El activador (y cuando se use, un depurador como es habitual en las técnicas de polimerización) es (son) un(os) compuesto(s) distinguibles del agente de transferencia de cadenas, lo que significa que el activador o activadores usados con el MPN3 no son los mismos compuestos químicos que el agente de transferencia de cadenas. Los activadores útiles para catalizadores de sitio único son bien conocidos en la técnica, y los ejemplos habituales incluyen un alumoxano tal como metilalumoxano, $B(C_6F_5)_3$, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio. Estos y otros se describen en la patente de EE.UU. 7.973.116. Los complejos MPN3 se someten generalmente a activación para realizar su función de polimerización o oligomerización usando un activador que se cree que crea un catión como resultado de la retirada de un grupo aniónico, denominado a menudo grupo saliente, del metal de transición. Los activadores preferidos incluyen activadores de anión no coordinante, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

Los activadores útiles incluyen los seleccionados del grupo que consiste en: tetrakis(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorofenil)borato de metildioctadecilamonio, tetrakis(perfluorofenil)borato de metildi(alquilo C_{14-20})amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), [4-t-butil-$PhNMe_2H$][$(C_6F_3(C_6F_5)_2)_4B$], (donde Ph es fenilo, y Me es metilo).

La relación molar complejo a activador es de aproximadamente 1:3.000 a 10:1; alternativamente 1:2.000 a 10:1; alternativamente 1:1.000 a 10:1; alternativamente, 1:500 a 1:1; alternativamente 1:300 a 1:1; alternativamente 1:200 a 1:1; alternativamente 1:100 a 1:1; alternativamente 1:50 a 1:1; alternativamente 1:10 a 1:1. Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador a un exceso molar de 5.000 veces sobre el precursor del catalizador (por sitio catalítico del metal). La relación de complejo a activador mínima preferida es la relación molar 1:1, especialmente para los activadores de tipo boro (llamados “aniones no coordinantes”).

El procedimiento de la invención está dirigido a polimerizar monómeros insaturados conocidos convencionalmente por sufrir polimerización catalizada por metaloceno tal como polimerización en disolución, suspensión, fase gaseosa y alta presión. Por regla general, uno o más de los complejos MPN3 descritos en la presente memoria, uno o más activadores, y uno o más monómeros se ponen en contacto para producir un polímero. En realizaciones de la invención, puede usarse un complejo MPN3 descrito en la presente memoria en la polimerización. (Por uno se quiere decir que los complejos no son diferentes; diferente significa que los complejos difieren en al menos un átomo). Los

complejos pueden estar soportados y como tales serán particularmente útiles en los modos de operación conocidos de lecho fijo, lecho móvil, lecho fluido, suspensión, disolución o masa, realizados en reactores únicos, en serie o en paralelo.

Pueden usarse uno o más reactores en serie o en paralelo en la presente invención. Los complejos, activador y, cuando se requiere, co-activador, pueden entregarse como una disolución o suspensión, bien por separado al reactor, activados en línea justo antes del reactor, o preactivados y bombeados como una disolución o suspensión activada al reactor. Las polimerizaciones se llevan a cabo bien en una operación de reactor único, en la que el monómero, comonómeros, catalizador/activador/co-activador, depuradores opcionales y modificadores opcionales se añaden continuamente a un único reactor, o bien en una operación de reactores en serie, en la que los componentes anteriores se añaden a cada uno de dos o más reactores conectados en serie. Los componentes catalíticos MPN3 pueden añadirse al primer reactor en la serie. El componente catalítico también puede añadirse a ambos reactores, añadiéndose un componente al primer reactor y otro componente a otros reactores. En una realización preferida, el complejo es activado en el reactor en presencia de olefina.

En una realización particularmente preferida, el procedimiento de polimerización es un procedimiento continuo. El término “continuo” significa un sistema que funciona sin interrupción o cese. Por ejemplo, un procedimiento continuo para producir un polímero sería uno donde los reaccionantes se introducen continuamente en uno o más reactores y el polímero producto se extrae continuamente.

Una polimerización en disolución significa un procedimiento de polimerización en el que el polímero está disuelto en un medio de polimerización líquido, tal como un disolvente inerte o monómero(s) o sus mezclas. Una polimerización en disolución es típicamente homogénea. Una polimerización homogénea es una donde el polímero producto está disuelto en el medio de polimerización. Tales sistemas son preferiblemente no turbios, como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, 29 Ind. Eng, Chem. Res., 4627 (2000).

Una polimerización en masa significa un procedimiento de polimerización en el que los monómeros y/o comonómeros que se polimerizan se usan como disolvente o diluyente usando poco o ningún disolvente inerte como disolvente o diluyente. Podría usarse una pequeña fracción de disolvente inerte como vehículo para el catalizador y el depurador. Un sistema de polimerización en masa contiene menos que 25% en peso de disolvente o diluyente inerte, preferiblemente menos que 10% en peso, preferiblemente menos que 1%, y lo más preferiblemente 0% en peso.

El procedimiento de polimerización usado en la presente memoria comprende típicamente poner en contacto uno o más monómeros de alqueno con el (los) complejo(s) (y, opcionalmente, activador) descrito(s) en la presente memoria. Para el fin de esta invención, se define que los alquenos incluyen multialquenos (tales como dialquenos) y alquenos que tienen solo un doble enlace. La polimerización puede ser homogénea (polimerización en disolución o en masa) o heterogénea (suspensión en un diluyente líquido, o fase gaseosa en un diluyente gaseoso). En el caso de polimerización heterogénea en suspensión o en fase gaseosa, el complejo y el activador pueden estar soportados. La sílice es útil como soporte en la presente memoria.

Los presentes procedimientos de polimerización pueden realizarse bajo condiciones que incluyen preferiblemente una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de 60°C a 195°C, preferiblemente de 75°C a 190°C. El procedimiento puede realizarse a una presión de 0,05 o 0,10 MPa a 20 o 100 o 500 o 1.500 MPa. Bajo condiciones supercríticas, la presión está entre 15 MPa y 1.500 MPa.

Deseablemente, el sistema catalítico descrito en la presente memoria se usa en cualquier procedimiento de polimerización conocido en la técnica, en particular, como se describió anteriormente, para producir homopolímeros o copolímeros de etileno, especialmente copolímeros de bloques de etileno. En una realización preferida, los complejos catalíticos descritos en la presente memoria se usan en cualquier procedimiento de polimerización descrito anteriormente para producir copolímeros de etileno y α-olefina de unidades derivadas de comonómeros (“comonómeros”) seleccionados de alfa-olefinas ramificadas o lineales. Las olefinas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno y mezclas de los mismos, lo más preferiblemente 1-hexeno o 1-octeno.

Aunque el peso molecular de los polímeros producidos en la presente memoria está influenciado por condiciones del reactor que incluyen temperatura, concentración de monómero y presión, la presencia de agentes de terminación de cadenas, los productos de homopolímeros y copolímeros producidos por el presente procedimiento pueden tener un peso molecular medio ponderal (Mw) dentro del intervalo de 1.000 o 50.000 o 100.000 g/mol a aproximadamente 2.000.000 g/mol, determinado por Cromatografía de Permeación en Gel. En una realización preferida, el (los) comonómero(s) está(n) presente(s) en hasta 50% en moles, preferiblemente de 0,01 a 40% en moles, preferiblemente 1 a 30% en moles, preferiblemente de 5 a 20% en moles, y tienen una distribución de pesos moleculares estrecha (menos que 2,5 o 2,0) como se describió en la presente memoria.

La posesión y utilidad de la(s) invención(es) se demuestran en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

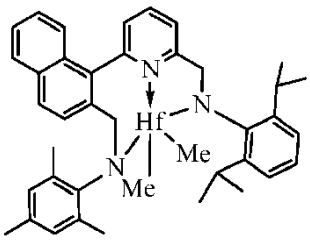
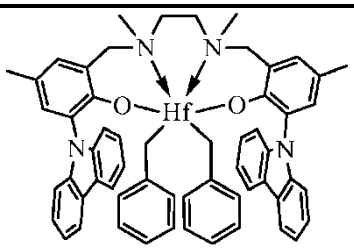
La temperatura ambiente es 23°C a menos que se indique otra cosa.

Ensayos y materiales

El NCA1 es tetrakis(pentafluorofenilborato) de N,N-dimetilanilinio.

Los Complejos 1 y 2 se muestran en la Tabla 1, donde Me es metilo. El Complejo 1 se preparó como se describe en el documento US 2011/0301310 A1. El Complejo 3 es rac-dimetilsilil-bis(indenil)hafnio dimetilo. Se adquirió en Albelmarle.

Tabla 1

	
Complejo 1	**Complejo 2**

Preparación del Complejo 2. Se disolvieron 2-bromo-4-metilanisol (20,11 g, 100 mmol, 1 equiv) y carbazol (20,06 g, 120 mmol, 1,2 equiv) en 1,4-dioxano (400 ml). Se añadieron fosfato de potasio tribásico (37,15 g, 175 mmol, 1,75 equiv), yoduro de cobre (I) (0,95 g, 5 mmol, 0,05 equiv) y trans-1,2-diaminociclohexano racémico (2,4 ml, 20 mmol, 0,2 equiv), y la reacción se llevó a reflujo durante dos días. La reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, después se repartió con acetato de etilo (200 ml) y agua (300 ml). La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (3 x 200 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera saturada, se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo se purificó sobre gel de sílice (150 g), eluyendo con 3% de acetato de etilo en heptanos para dar 9-(2-metoxi-5-metilfenil)-9H-carbazol (13,5 g, 45% de rendimiento) como un sólido amarillo.

Se añadió gota a gota una disolución de tribromuro de boro 1,0 M en diclorometano (90 ml, 90 mmol, 1,9 equiv) a -78°C, a lo largo de 30 minutos, a una disolución de 9-(2-metoxi-5-metilfenil)-9H-carbazol (13,5 g, 46,98 mmol, 1 equiv) en diclorometano anhidro (400 ml). La reacción se calentó hasta la temperatura ambiente, cuando la cromatografía líquida-espectrometría de masas (LCMS) indicó que la reacción estaba completa. La reacción se inactivó con hielo-agua (200 ml). Se separaron las capas y la fase acuosa se extrajo con diclorometano (2 x 100 ml). Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo se purificó en una columna ANALOGIX 40-150 g, eluyendo con un gradiente de 0 a 20% de acetato de etilo en heptanos para dar 2-(9H-carbazol-9-il)-4-metilfenol (12,3 g, 95% de rendimiento) como un aceite amarillo.

Una mezcla de 2-(9H-carbazol-9-il)-4-metilfenol (3,4 g, 12,44 mmol, 2 equiv), paraformaldehído (1,87 g, 62,2 mmol, 10 equiv), N,N'-dimetiletilendiamina (0,67 ml, 6,22 mmol, 1 equiv) y etanol anhidro (100 ml) se llevó a reflujo durante 18 horas. La reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y después se concentró a presión reducida. El residuo se purificó en una columna ANALOGIX 25-60 g, eluyendo con un gradiente de 0 a 30% de acetato de etilo en heptanos para dar 6,6'-((etano-1,2-diilbis(metilazanodiil))bis(metilen))-bis(2-(9H-carbazol-9-il)-4-metilfenol) (1,1 g, 27% de rendimiento) como un sólido blanco.

En una atmósfera de nitrógeno, se añadió una disolución en tolueno (5 ml) de 6,6'-((etano-1,2-diilbis(metilazanodiil))bis(metilen))bis(2-(9H-carbazol-9-il)-4-metilfenol) (107 mg, 0,17 mmol) a una disolución en tolueno amarilla (5 ml) de ZrBn4 (77 mg, 0,17 mmol), formando una disolución amarilla intensa. Después de agitar a temperatura ambiente durante 15 minutos, se retiró el disolvente para dar un sólido amarillo pegajoso. El producto se lavó con pentano y se secó a vacío para dar el complejo 2 como un sólido amarillo (rendimiento 135 mg, 88%).

Procedimientos de polimerización generales

Se llevaron a cabo homopolimerizaciones de etileno y copolimerizaciones de etileno/1-octeno en un reactor a presión, en paralelo, como se describe generalmente en las patentes de EE.UU. Nos. 6.306.658; 6.455.316; y 6.489.168; y la publicación de patente internacional Nº WO 00/09255; y Murphy et al., 125 J. Am. Chem. Soc., 4306-4317 (2003). Se ajustó un vial de vidrio prepesado insertable y una pala agitadora desechable a cada recipiente de reacción del reactor, que contiene 48 recipientes de reacción individuales. Después se cerró el reactor y se calentó individualmente cada recipiente hasta una temperatura fijada (normalmente entre 50°C y 110°C, véase la Tabla 2) y se presurizó hasta una

presión predeterminada de 1,38 MPa (200 psi) de etileno. Se inyectó 1-octeno (100 microlitros, 637 micromoles) en cada recipiente de reacción mediante una válvula, seguido de suficiente tolueno para llevar el volumen de reacción total, incluyendo las adiciones posteriores, a 5 ml. Después se añadió tri-n-octilaluminio en tolueno y cualquier agente de transferencia de cadenas adicional (p.ej., Et_2Zn). Después los contenidos de los recipientes se agitaron a 800 rpm. Después se inyectó una disolución de activador (típicamente 1,0-1,1 equiv de tetrakis-pentafluorofenilborato de dimetilanilinio 0,40 mM (NCA1)) en tolueno en el recipiente de reacción junto con 500 microlitros de tolueno, seguido de una disolución en tolueno de catalizador (0,40 mM en tolueno, entre 20-80 nanomoles de catalizador y otra alícuota de tolueno (500 microlitros)). Se determina la equivalencia en base a los equivalentes molares relativos a los moles del metal de transición en el complejo catalítico.

Después se dejó avanzar la reacción hasta que la reacción hubo absorbido 0,138 MPa (20 psi) de etileno (la presión de etileno fue mantenida en cada recipiente de reacción en el nivel preajustado por control por ordenador). En este punto, la reacción se inactivó presurizando el recipiente con aire comprimido. Después de la reacción de polimerización, el vial de vidrio insertable que contenía el polímero producto y disolvente se retiró de la celda de presión y la caja de guantes de atmósfera inerte, y los componentes volátiles se retiraron usando una centrífuga Genevac HT-12 y un evaporador a vacío Genevac VC3000D operando a temperatura elevada y presión reducida. Después se pesó el vial para determinar el rendimiento del polímero producto. El polímero resultante se analizó por GPC Rápida (véase más adelante) para determinar el peso molecular, por FT-IR (véase más adelante) para determinar la incorporación de octeno, y por DSC (véase más adelante) para determinar el punto de fusión.

Para determinar diversos valores relacionados con pesos moleculares por GPC, se realizó una cromatografía de exclusión de tamaños a alta temperatura usando un sistema "Rapid GPC" automatizado como se describe generalmente en las patentes de EE.UU. Nos. 6.491.816; 6.491.823; 6.475.391; 6.461.515; 6.436.292; 6.406.632; 6.175.409; 6.454.947; 6.260.407; y 6.294.388. Este aparato tiene una serie de tres columnas lineales de 30 cm x 7,5 mm, que contienen cada una PLgel 10 um, Mix B. El sistema GPC se calibró usando patrones de poliestireno que variaban entre 580 g/mol-3.390.000 g/mol. El sistema se hizo funcionar a un caudal de eluyente de 2,0 ml/min y una temperatura de estufa de 165°C. Se usó 1,2,4-triclorobenceno como eluyente. Las muestras de polímero se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno a una concentración de 0,1 -0,9 mg/ml. Se inyectaron 250 µl de una disolución de polímero en el sistema. La concentración del polímero en el eluyente se monitorizó usando un detector de dispersión de luz evaporativo. Los pesos moleculares presentados en los ejemplos son relativos a patrones de poliestireno lineales.

Las medidas de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) se realizaron en un instrumento TA-Q100 para determinar el punto de fusión de los polímeros (para los fines de las reivindicaciones, se usará el siguiente método DSC). Se precocieron las muestras a 220°C durante 15 minutos y después se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente durante una noche. Después se calentaron las muestras hasta 220°C a una velocidad de 100°C/min y después se enfriaron a una velocidad de 50°C/min. Se recogieron los puntos de fusión durante el periodo de calentamiento.

La cantidad de 1-octeno a etileno incorporado en los polímeros (% en peso) se determinó por espectroscopía FT-IR rápida en un Bruker Equinox 55+ IR en modo de reflexión. Las muestras se prepararon en un formato de película fina por técnicas de deposición evaporativa. El tanto por ciento de 1-octeno se obtuvo a partir de la relación de alturas de pico a 1.378 y 4.322 cm^{-1}. Este método se calibró usando un conjunto de copolímeros de etileno/1-octeno con un intervalo de contenido de 1-octeno en % en peso conocido.

Ejemplo 1

Efecto de agente de transferencia de cadenas añadido sobre la homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno-octeno. Se usó el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente. Las condiciones generales fueron: temperatura = 80°C, volumen total = 5 ml, disolvente = isohexano, catalizador = 20 nmol, activador = 20 nmol, etileno = 517,1 kPa (75 psi), tri-n-octilaluminio = 300 nmol. Se muestran en la Tabla 2 condiciones específicas adicionales, resultados y datos de caracterización de polímeros. Comparando la ejecución 1 con la ejecución 3 es evidente que la adición de dietilcinc a una homopolimerización de etileno conduce a un gran aumento en la actividad del catalizador, una disminución del peso molecular del polímero, y un estrechamiento del índice de polidispersidad (PDI, que se define como Mw/Mn) del polímero. Se observaron resultados similares para copolimerizaciones de etileno-octeno, demostrados por la comparación de la ejecución 2 con la ejecución 4.

Tabla 2. Condiciones de polimerización y datos de caracterización de polímeros.

ejecución	complejo/ activador	relación Et_2Zn/Hf	1-octeno (ml)	tiempo de ejecución (s)	rendimiento (mg)	actividad (g/mmol/h/bar)	Mw (kDa)	Mn (kDa)	Mw/ Mn	% en peso de octeno
1*	1/NCA1	0	0	29	72	87.642	396	223	1,8	0
2*	1/NCA1	0	0,1	47	100	74.423	489	285	1,7	31
3	1/NCA1	500	0	10	89	302.538	12,4	11,2	1,1	0
4	1/NCA1	500	0,1	12	78	219.206	11,1	9,3	1,2	15

*comparativo

Ejemplo 2

Se usó el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente. Las condiciones generales fueron: temperatura = 80°C, volumen total = 5 ml, disolvente = isohexano, catalizador = 20 nmol, activador = 22 nmol, etileno = 517,1 kPa (75 psi), tri-n-octilaluminio = 375 nmol (depurador). Se muestran en la Tabla 3 condiciones específicas adicionales, resultados y datos de caracterización de polímeros. Las ejecuciones 1 a 6 usaron el sistema catalítico complejo 1/NCA1. Las ejecuciones que incluían dietilcinc (ejecuciones 2, 3, 5, 6) produjeron un polímero con PDI relativamente estrecho; estos fueron eficaces en la polimerización por transferencia de cadenas coordinativa (CCTP) reversible, rápida. Las ejecuciones 7-10 usaron el sistema catalítico complejo 3/NCA1. El complejo de metaloceno 3/NCA1 fue completamente inactivo en presencia de 100 o 500 equivalentes molares de dietilcinc (ejecuciones 8, 9, 11, 12); este catalizador fue ineficaz para CCTP. Las ejecuciones 13-18 usaron el sistema catalítico complejo 2/NCA1. Este catalizador mantuvo algo de actividad de polimerización en presencia de 100 equivalentes molares de dietilcinc (ejecuciones 14 y 17), pero no hubo efecto mensurable sobre el PDI de los polímeros, con lo que no fue un catalizador eficaz para CCTP.

Tabla 3. Condiciones de polimerización y datos de caracterización de polímeros.

ejecución	complejo/ activador	relación Et_2Zn/Hf	1-octeno (ml)	tiempo de ejecución (s)	rendimiento (mg)	actividad (g/mmol/h/bar)	Mw (kDa)	Mn (kDa)	Mw/ Mn	% en peso de octeno
1*	1/NCA1	0	0	55	83	52.530	456	307	1,5	0
2	1/NCA1	100	0	14	90	223.773	58	51	1,1	0
3	1/NCA1	500	0	8	86	374.198	12	11	1,1	0
4*	1/NCA1	0	127	97	110	39.474	540	363	1,5	30
5	1/NCA1	100	127	13	96	257.052	64	54	1,2	22
6	1/NCA1	500	127	13	70	187.434	10	9	1,2	27
7*	3/NCA1	0	0	45	68	52.600	1.055	583	1,8	0
8*	3/NCA1	100	0	1.802	<5	baja				
9*	3/NCA1	500	0	1.802	<5	baja				
10*	3/NCA1	0	127	29	110	132.035	268	170	1,6	35
11*	3/NCA1	100	127	1.802	<5	baja				
12*	3/NCA1	500	127	1.802	<5	baja				
13*	2/NCA1	0	0	46	48	36.323	69	45	1,5	0
14*	2/NCA1	100	0	48	43	31.183	38	25	1,5	0
15*	2/NCA1	500	0	1.802	7	baja				
16*	2/NCA1	0	127	64	41	22.300	65	43	1,5	4
17*	2/NCA1	100	127	116	31	9.302	33	22	1,5	7
18*	2/NCA1	500	127	1.800	<5	baja				

*comparativo

Ejemplo 3

Efecto del agente de transferencia de cadenas añadido sobre la homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno-octeno. Se usó el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente. Las condiciones generales fueron: temperatura = 80°C, volumen total = 5 ml, disolvente = isohexano, catalizador = 16 nmol, activador = 17,6 nmol, etileno = 517,1 kPa (75 psi), tri-n-octilaluminio = 300 nmol. Se muestran en la Tabla 4 condiciones específicas adicionales, resultados y datos de caracterización de polímeros. Las ejecuciones 2-9 demuestran el efecto de aumentar las cantidades de dietilcinc sobre la homopolimerización de etileno catalizada por el complejo 1/NCA1. Los datos muestran que se obtuvieron productos con PDI estrecho para relaciones Zn/Hf de 75 a 600. Las ejecuciones 11-18 demuestran el efecto de aumentar las cantidades de dietilcinc sobre la copolimerización de etileno-octeno catalizada por el complejo 1/NCA1. Los datos muestran que se obtuvieron productos con PDI estrecho para relaciones Zn/Hf de 75 a 600. Por tanto, se ha demostrado que las relaciones Zn/catalizador de 75-600 son eficaces para CCTP reversible, rápida y eficaz de alquenos.

Tabla 4. Condiciones de polimerización y datos de caracterización de polímeros.

ejecución	complejo/ activador	relación Et_2Zn/Hf	1-octeno (ml)	tiempo de ejecución (s)	rendimiento (mg)	actividad (g/mmol/h/bar)	Mw (kDa)	Mn (kDa)	Mw/ Mn	% en peso de octeno
1*	1/NCA1	0	0	44	83	82.078	541	329	1,6	0
2	1/NCA1	75	0	14	88	273.500	82	74	1,1	0
3	1/NCA1	150	0	11	87	344.136	45	41	1,1	0
4	1/NCA1	225	0	12	87	315.458	32	30	1,1	0
5	1/NCA1	300	0	10	86	374.198	23	21	1,1	0
6	1/NCA1	375	0	10	73	317.633	16	15	1,1	0
7	1/NCA1	450	0	12	70	253.817	13	12	1,1	0
8	1/NCA1	525	0	10	73	317.633	12	11	1,1	0
9	1/NCA1	600	0	10	76	330.687	11	10	1,1	0
10*	1/NCA1	0	127	146	106	31.590	661	417	1,6	27
11	1/NCA1	75	127	16	88	239.313	86	74	1,2	21
12	1/NCA1	150	127	16	88	239.313	48	42	1,2	18
13	1/NCA1	225	127	13	91	304.580	33	29	1,2	19
14	1/NCA1	300	127	13	64	214.210	19	17	1,2	17
15	1/NCA1	375	127	21	56	116.030	13	11	1,2	18
16	1/NCA1	450	127	25	49	85.282	10	8	1,2	24
17	1/NCA1	525	127	38	42	48.092	7	6	1,2	28
18	1/NCA1	600	127	58	33	24.756	5	4	1,2	31

*comparativo

las ejecuciones 2 y 11 son comparativas.

Ejemplo 4 (comparativo)

Efecto del agente de transferencia de cadenas añadido sobre la copolimerización de etileno-hexeno. Se realizó una polimerización de etileno semicontinua en un reactor de autoclave agitado de 1 l. Los detalles de las condiciones de polimerización y los productos formados se describen en la Tabla 5. Todos los disolventes, reaccionantes y gases se purificaron haciéndolos pasar a través de múltiples columnas que contenían tamices moleculares de 3 angstrom y depurador de oxígeno. Se añadieron al reactor tri-n-octilaluminio (0,10 mmol) y dietilcinc (0,10 mmol), seguido de 1-hexeno e isohexano (500 ml). La mezcla se llevó a la temperatura deseada. Después se descargaron en el reactor, con isohexano (100 ml), una disolución en tolueno (5 ml) del complejo 1 (0,20 mmol) y una disolución en tolueno (5 ml) de NCA1. Inmediatamente se presurizó el reactor con etileno hasta 689,5 kPa (100 psi) por encima de la presión medida del reactor antes de la adición de etileno. La polimerización se llevó a cabo durante una cantidad de tiempo fijada, y después se inyectaron en el reactor 10 ml de un agente de inactivación (p.ej. metanol o isopropanol). Después se enfrió el reactor, se despresurizó y se abrió. Los volátiles residuales en el producto se retiraron en una corriente de

nitrógeno, seguido de calentar la muestra en una estufa de vacío a 60°C. Se encontró que el polímero producido tenía un PDI estrecho, lo que indicó una CCTP eficaz bajo estas condiciones de reacción.

Los Mn, Mw y Mz mostrados en la Tabla 5 se midieron usando un método de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) usando un Cromatógrafo de Exclusión de Tamaños a Alta Temperatura (SEC, de Waters Corporación o bien de Polymer Laboratories), equipado con un detector de índices de refracción diferencial (DRI) (para los fines de las reivindicaciones, se usará el siguiente método GPC). Los detalles experimentales se describen en: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, y W. W. Graessley, 34(19) Macromolecules, 6812-6820 (2001) y las referencias en el mismo. Se usan tres columnas Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B. El caudal nominal es 0,5 cm^3/min y el volumen de inyección nominal es 300 µl. Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidos en una estufa mantenida a 135°C. El disolvente para el experimento SEC se prepara disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de calidad reactivo, de Aldrich. Después la mezcla TCB se filtra a través de un prefiltro de vidrio de 0,7 µm y posteriormente a través de un filtro de Teflón de 0,1 µm. Después el TCB se desgasifica con un desgasificador en línea antes de entrar en el SEC. Las disoluciones de polímeros se preparan colocando el polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, calentando después la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se miden gravimétricamente. Las densidades del TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135°C. La concentración de inyección es de 1,0 a 2,0 mg/ml, usándose concentraciones más bajas para las muestras de peso molecular más alto. Antes de ejecutar cada muestra, el detector DRI y el inyector se purgan. Después se aumenta el caudal en el aparato hasta 0,5 ml/minuto, y se deja estabilizar el DRI durante 8 a 9 horas antes de inyectar la primera muestra. La concentración, c, en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la señal DRI sustraída de la línea de base, IDRI, usando la siguiente ecuación:

$$c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

donde KDRI es una constante determinada calibrando el DRI, y (dn/dc) es el incremento del índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n = 1,500 para TCB a 135°C y λ = 690 nm. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma (dn/dc) = 0,104 para polímeros de propileno y polímeros de etileno, y 0,1 en otro caso. Las unidades de los parámetros usados en toda esta descripción del método SEC son: la concentración se expresa en g/cm^3, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g.

Tabla 5. Condiciones de polimerización y datos de caracterización de polímeros.

ejecución	complejo/ activador	relación Et_2Zn/Hf	1-hexeno (ml)	Temp. (grados C)	tiempo de ejecución (min)	rendimiento (g)	Mw por GPC-DRI (kDa)	Mn por GPC-DRI (kDa)	Mw/Mn
1	1/NCA1	50	10	90	5	24	81,2	54,4	1,49

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir copolímeros de etileno-α-olefina, que comprende:

poner en contacto etileno y una α-olefina C_3 a C_{10} con un componente catalítico de piridildiamida de metal de transición y un activador, así como de 100 equivalentes a 1.000 equivalentes, con relación al componente catalítico, de un agente de transferencia de cadenas;

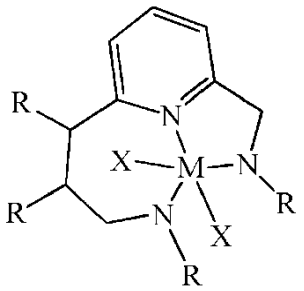
aislar un copolímero de etileno-α-olefina que tiene una T_m menor que 140°C, una Mw/Mn menor que 2,5, y un peso molecular medio ponderal (Mw) dentro del intervalo de 5 kDa a 500 kDa, en donde el agente de transferencia de cadenas se selecciona de compuestos de dialquilcinc, donde el alquilo se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo y fenilo.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente de transferencia de cadenas está presente en una cantidad de 100 a 800 equivalentes con relación al componente catalítico.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente de transferencia de cadenas es dietilcinc.

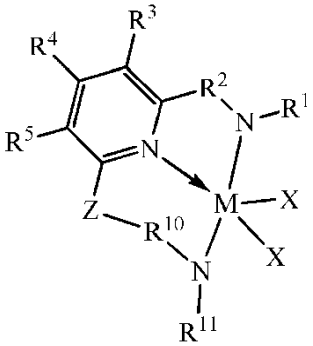
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la presencia del agente de transferencia de cadenas aumenta la actividad del componente catalítico en un factor de al menos 2 en relación a la actividad bajo las mismas condiciones cuando no está presente el agente de transferencia de cadenas.

5. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición se selecciona de compuestos de la siguiente fórmula estructural:



en donde M es un metal de transición del Grupo 4, y cada grupo R se selecciona independientemente de hidrógeno o alquilos o arilos, y en donde cualesquiera grupos R adyacentes pueden formar un anillo alifático o aromático; y X es un halógeno o alquilo.

6. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición se selecciona de la siguiente fórmula estructural:



en donde M es un metal de transición del Grupo 4;

R^1 y R^{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos y grupos sililo;

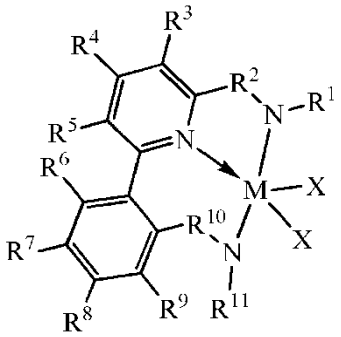
R^2 y R^{10} son cada uno, independientemente, hidrocarbilos o arilos divalentes;

R^3, R^4 y R^5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (p.ej., alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (p.ej., heteroarilo), alcoxi, ariloxi, halógeno, amino y sililo, y en donde grupos R adyacentes pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo o heterocíclico sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 o 8 átomos de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

X es un grupo saliente aniónico, donde los grupos X pueden ser iguales o diferentes y cualesquiera dos grupos X pueden enlazarse para formar un grupo saliente dianiónico;

Z es $-(R^{14})_pQJ(R^{15})_q-$, en donde Q es carbono, oxígeno, nitrógeno o silicio, y donde J es carbono o silicio, p es 1 o 2; y q es 1 o 2; y R^{14} y R^{15} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (preferiblemente alquilos), e hidrocarbilos sustituidos, y en donde grupos R^{14} y R^{15} adyacentes pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo aromático o saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 o 8 átomos de carbono de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales.

7. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición se selecciona de la siguiente fórmula estructural:



en donde M es un metal de transición del Grupo 4;

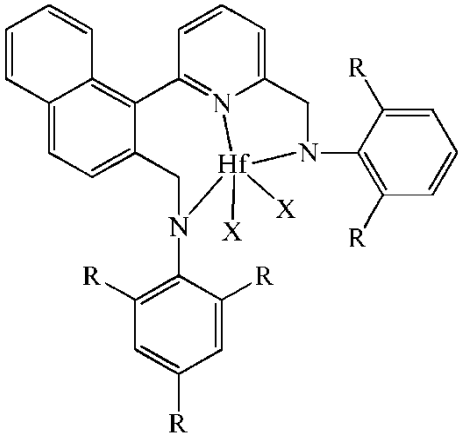
R^1 y R^{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos y grupos sililo;

R^2 y R^{10} son cada uno, independientemente, hidrocarbilos C_1 a C_4 o arilos C_5 a C_{12} divalentes;

R^3, R^4, R^5, R^6, R7, R^8, R^9, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (p.ej., alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (p.ej., heteroarilo), alcoxi, ariloxi, halógeno, amino y sililo, y en donde grupos R adyacentes pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo o heterocíclico sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 o 8 átomos de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; y

X es un grupo saliente aniónico, donde los grupos X pueden ser iguales o diferentes y cualesquiera dos grupos X pueden enlazarse para formar un grupo saliente dianiónico.

8. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde el componente catalítico de piridildiamida de metal de transición se selecciona de compuestos de la siguiente fórmula estructural:



en donde cada grupo R se selecciona de metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo y terc-butilo; y X es un halógeno o alquilo.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el contacto tiene lugar primero en ausencia del agente de transferencia de cadenas, y se aísla primero un copolímero de etileno-α-olefina que tiene un peso molecular medio ponderal (Mw) dentro del intervalo de más que 200 kDa; seguido de la adición del agente de transferencia de cadenas y el aislamiento de un copolímero de etileno-α-olefina que tiene un Mw menor que 400 kDa, preferiblemente de 5 a

200 kDa.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el contacto tiene lugar primero en ausencia del agente de transferencia de cadenas y se aísla primero un copolímero de etileno-α-olefina que tiene una Mw/Mn dentro del intervalo de 1,5 a 2,5; seguido de la adición del agente de transferencia de cadenas y el aislamiento de un copolímero de etileno-α-olefina que tiene una MWD menor que 2,0.

11. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde el activador es (son) un(os) compuesto(s) distinguible(s) del agente de transferencia de cadenas.