

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 705**

51 Int. Cl.:

C08F 10/14 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2005 PCT/US2005/001625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2006 WO06022806**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2005 E 05705875 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 1778750**

54 Título: **Poli(4-metil-1-penteno) funcionalizado**

30 Prioridad:

09.08.2004 US 600002 P
01.12.2004 US 632099 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BRIGGS, JOHN, R.;
CARNAHAN, EDMUND, M.;
HUSTAD, PHILLIP, D. y
JACKSON, TIA, L.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 681 705 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

Poli(4-metil-1-penteno) funcionalizado

Declaración de referencias cruzadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de las solicitudes provisionales de EE.UU. N° 60/600.002 y 60/632.099 presentadas el 9 de agosto de 2004 y el 1 de diciembre de 2004, respectivamente.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a polímeros de 4-metil-1-penteno (p-4MP-1) que tienen un alto grado de insaturación olefínica 1,2-disustituida terminal, a métodos de preparación de tales polímeros, a sus derivados, y a composiciones y usos finales que los emplean.

10 Se conocen por ser útiles en reacciones de post-polimerización polímeros, que incluyen homopolímeros de un solo monómero y copolímeros sintetizados a partir de uno o más monómeros, que contienen un alto grado de insaturación olefínica 1,2-disustituida en las terminaciones de cadenas. Debido a la mayor reactividad de tal insaturación etilénica en comparación con la funcionalidad de vinilideno más estéricamente protegida, se facilitan enormemente reacciones tales como el injerto con otros restos etilénicamente insaturados o polimerizaciones por inserción, donde los polímeros terminados en vinilo se copolimerizan con monómeros polimerizables por inserción. Además, también son beneficiosas ciertas operaciones de acabado, tales como pintado, laminado o adhesión de objetos y artículos moldeados, extruidos o conformados de otro modo a partir de tales polímeros. Debido a que los polímeros que contienen insaturación olefínica 1,2-disustituida se usan frecuentemente en procesos de polimerización adicionales, como agentes de curado o como componentes de mezclas, se denominan frecuentemente macromonómeros o simplemente macrómeros.

20 Se han desarrollado en la técnica muchos polímeros útiles que contienen insaturación olefínica 1,2-disustituida terminal y se usan en procesos industriales en la formación de artículos y mezclas, en la formación de derivados funcionalizados adicionales y en la fabricación de polímeros ramificados. Ejemplos de macrómeros de propileno estereoespecíficos del estado de la técnica se encuentran en la patente de EE.UU. N° 6.117.962, y en otros documentos. Debido a los bajos puntos de fusión cristalinos de tales macrómeros basados en propileno, se limitan al uso en aplicaciones que tienen bajas temperaturas de servicio.

25 Se sabe que los homopolímeros y copolímeros de 4-metil-1-penteno, especialmente sus versiones estereoespecíficas, y en particular isotácticas, poseen generalmente puntos de fusión cristalina más altos que los polímeros de propileno correspondientes. Ejemplos de tales compuestos de p-4MP-1, además de mezclas y composiciones que los incorporan, se describen en las patentes de EE.UU. N° 4.342.854; 4.659.792, 5.025.057, 5.182.330, 5.338.792, 5.689.484, 5.922.812, 6.458.890, y en otros documentos. Los polímeros se preparan usando catalizadores de polimerización por adición conocidos, tales como composiciones de catalizadores organometálicos de Ziegler-Natta, de metaloceno y basados en cromo. Sin embargo, tales catalizadores, especialmente los metalocenos, requieren desventajosamente el uso de un agente de terminación de cadenas, tal como hidrógeno, con el fin de obtener cantidades significativas de producto polimérico.

30 A diferencia de los polietilenos, que se pueden preparar con alta insaturación olefínica terminal, son raras o inexistentes las composiciones de p-4MP-1 similarmente terminadas, especialmente las que tienen un alto contenido de 4-metil-1-penteno o un alto grado de estereoespecificidad. Aunque la eliminación del β -hidruro regular da la funcionalidad terminal deseada en el etileno, es necesaria la eliminación del grupo β -alquilo, un proceso menos favorecido, para proporcionar una funcionalidad similar en polímeros de α -olefinas superiores. Además, el uso de hidrógeno u otro agente de transferencia de cadenas en un proceso de polimerización da grupos terminales de cadenas saturados, eliminando así completamente la formación de la insaturación olefínica 1,2-disustituida terminal cuando se utiliza un agente de transferencia de cadenas. Debido a que no se ha encontrado previamente que el 4-metil-1-penteno sea fácilmente polimerizable por metaloceno u otros catalizadores de polimerización estereoespecíficos en ausencia de tales agentes de terminación de cadenas, previamente ha sido inalcanzable la formación de productos de p-4MP-1 que contienen insaturación olefínica 1,2-disustituida.

35 En las patentes de EE.UU. 6.713.557 y 6.750.345 se describen ciertos complejos de piridil-amina y piridil-amina sustituida de metales de transición, especialmente hafnio, para su uso como catalizadores de polimerización de olefinas. Entre las olefinas adecuadas que se dice que son útilmente polimerizadas está el 4-metil-1-penteno (véase col. 77, líneas 16 y 22, respectivamente), sin embargo, no se prepararon productos de p-4MP-1.

40 En el documento US-A-2004/0097668, se copolimerizan etileno y una olefina poniendo en contacto el etileno y opcionalmente una olefina en condición de polimerización. Los copolímeros de etileno-olefina tienen al menos 90 % de las cadenas de polímero que están terminadas con una insaturación olefínica 1,2-disustituida. La olefina 4-metil-1-penteno es una olefina adecuada para los copolímeros y aparece como un monómero minoritario.

55

En el documento EP-A-758657, polímeros que derivan de norborneno y que están terminados con un resto olefínico que deriva de un agente de transferencia de cadenas especificado de forma que el resto esté exclusivamente localizado en un extremo terminal de la cadena polimérica. El agente de transferencia de cadenas (abreviadamente en lo sucesivo CTA, por la expresión inglesa *Chain Transfer Agent*) especificado tiene un doble enlace olefínico terminal y puede estar presente en el copolímero hasta 10 % en moles y puede ser 4-metil-1-penteno. Cuando se usa 4-metil-1-penteno como CTA, la insaturación terminal presente en la cadena de polímero está 1,2-disustituida. Sin embargo, el 4-metil-1-penteno está presente como un monómero minoritario en los polímeros.

A pesar del avance en la técnica ocasionado por los anteriores investigadores, sigue existiendo la necesidad de desarrollar ciertos derivados poliméricos de 4-metil-1-penteno que tengan niveles mejorados de funcionalidad de insaturación olefínica 1,2-disustituida terminal, para desarrollar sus derivados funcionalizados, además de para desarrollar métodos de formación y utilización de tales polímeros y derivados funcionalizados.

Compendio de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a una poliolefina que tiene más de 85 por ciento de insaturación en los extremos de cadenas, donde más de 70 por ciento de dicha insaturación comprende funcionalidad olefínica 1,2-disustituida y en donde el polímero de olefina consiste esencialmente en 4-metil-1-penteno en forma polimerizada. En otra realización de la invención se proporciona una composición que comprende poli(4-metil-1-penteno) que tiene un mayor contenido de grupo terminal olefínico. Incluso en otra realización, se proporciona una poliolefina que tiene una T_m superior a 170°C o una T_g superior a 30°C, y terminando más de 50 por ciento de dichas cadenas en insaturación olefínica 1,2-disustituida. En una realización adicional, se proporciona un derivado funcionalizado formado haciendo reaccionar al menos alguna de las insaturaciones olefínicas terminales de cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención con al menos un compuesto adicional que sea reactivo con dicha insaturación olefínica. Todavía en otra realización de la invención, se proporciona un proceso de preparación de las composiciones funcionalizadas con grupos terminales descritas anteriormente. En una realización final de la invención, se proporciona un método de uso de las composiciones anteriores para formar productos o artículos fabricados que tienen propiedades mejoradas de recubrimiento, sellado, laminado, adhesión, mezclamiento o pintura, opcionalmente en combinación con propiedades mejoradas de resistencia al calor.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es el espectro de RMN ^1H de una composición de p-4MP-1 comparativa que carece sustancialmente de insaturación olefínica 1,2-disustituida terminal.

La Figura 2 es el espectro de RMN ^1H de una composición de p-4MP-1 según la invención.

La Figura 3 es la región ampliada de grupos terminales del espectro de RMN ^1H de la Figura 2.

La Figura 4 es el espectro de RMN ^1H de una composición de p-4MP-1 funcionalizada según la invención.

La Figura 5 es la estructura del CAT1 empleado en el ejemplo.

La Figura 6 es la estructura del CAT2 empleado en el ejemplo.

Descripción detallada

Toda referencia a la tabla periódica de los elementos en la presente memoria debe referirse a la tabla periódica de los elementos, publicada y protegida por derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. Por tanto, cualquier referencia a un grupo o grupos debe ser al grupo o grupos como se refleja en dicha tabla periódica de los elementos usando el sistema de la IUPAC para la numeración de grupos. Para los fines de la práctica de patentes de los Estados Unidos, el contenido de cualquier patente, solicitud de patente o publicación citada en la presente memoria se incorpora en este documento como referencia en su totalidad (o su versión de EE.UU. equivalente se incorpora así como referencia), especialmente con respecto a la descripción de técnicas de síntesis, materiales de partida y conocimiento general de la técnica. A menos que establezca lo contrario, implícito del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso.

Si aparece en la presente memoria, el término "que comprende" y sus derivados no se pretende excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si el mismo se describe en la presente memoria como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria por el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, a menos que se establezca lo contrario. Por el contrario, el término, "que consiste esencialmente en", si aparece en la presente memoria, excluye del alcance de cualquier relación sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no sean esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en", si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente descrito o enumerado. El término "o", a menos que se establezca de otro modo, se refiere a los miembros enumerados individualmente, además de en cualquier combinación.

La presente invención implica formar polímeros de alto punto de fusión que comprenden un grado relativamente alto de insaturación terminal olefínica que se pueden usar para una variedad de fines, tales como ciertas operaciones de acabado que incluyen pintura, laminado o adhesión de películas a objetos y artículos moldeados, extruidos o conformados de otro modo a partir de tales polímeros. Debido a que los polímeros terminados en olefinas se usan frecuentemente en más procesos de polimerización, como agentes de curado o como componentes de mezclas, frecuentemente se denominan macromonómeros o simplemente macrómeros. Además, los grupos terminales olefínicos en los polímeros de la invención proporcionan un sitio reactivo para permitir la posterior modificación química de los polímeros. Ejemplos incluyen la introducción de funcionalidades alcohol, amina o ácido carboxílico en los extremos de cadenas. Productos adecuados incluyen tanto productos de bajo peso molecular u oligoméricos, como polímeros de alto peso molecular. Se incluyen homopolímeros, donde el único monómero empleado es 4-metil-1-penteno, y copolímeros, que incluyen copolímeros de bloques donde uno o más monómeros polimerizables por adición están copolimerizados con 4-metil-1-penteno. Un comonómero particularmente preferido es etilidennorborneno. Los polímeros de la invención son de preferencia altamente estereoespecíficos, principalmente isotácticos, y tienen un alto porcentaje de grupos terminales que contienen insaturación olefínica 1,2-disustituida. Por el término "insaturación terminal" se indica que el grupo olefínico se produce dentro de 5 carbonos desde el extremo de una cadena de polímero.

Los polímeros de la presente invención son productos poliméricos u oligoméricos resultantes de la polimerización por coordinación del monómero 4-metil-1-penteno que forma polímeros de alto punto de fusión. Se logran fácilmente altas proporciones de cadenas olefínicamente insaturadas 1,2-disustituidas terminales con respecto al número total de cadenas en los productos de la reacción de polimerización. Más deseablemente, el porcentaje de insaturación olefínica terminal es superior a 90 por ciento, preferiblemente superior a 95 por ciento de los extremos de cadenas. Adicionalmente, más de 75 por ciento, preferiblemente más de 80 por ciento de dicha insaturación terminal está en forma de insaturación olefínica 1,2-disustituida en vez de un grupo vinilideno. Es altamente deseable en los polímeros según la invención, que comprenden 4-metil-1-penteno en forma polimerizada, que 90 por ciento, más preferiblemente 95 por ciento de los grupos terminales, comprenda insaturación olefínica 1,2-disustituida. Por consiguiente, estos polímeros son altamente eficaces cuando se usan en reacciones posteriores donde se desean grupos vinilo reactivos.

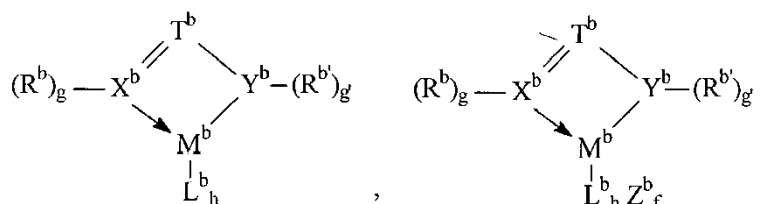
El porcentaje de cadenas de polímeros estereoespecíficos terminalmente insaturadas, especialmente cadenas isotácticas, en el producto de la presente invención puede ser tan alto como 75 por ciento, 90 por ciento, o incluso 95 por ciento. Como se emplea en esta memoria, "isotáctico" se define como las unidades repetidas del polímero que tienen al menos 70 por ciento de pentadas isotácticas como se determina por análisis de RMN ¹³C. "Altamente isotácticos" se definen los polímeros que tienen al menos 90 por ciento de pentadas isotácticas. Preferiblemente, los polímeros de la presente invención son altamente isotácticos.

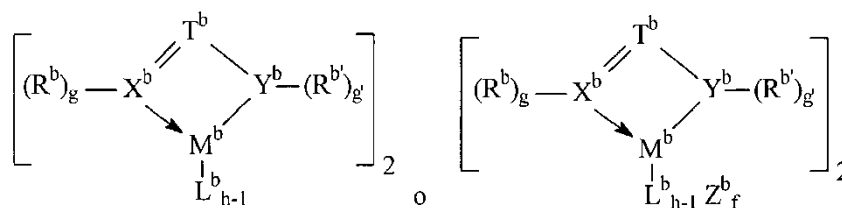
El peso molecular medio numérico (Mn) de los polímeros de la presente invención normalmente varía desde mayor o igual a 2.000 dáltones hasta menos de 200.000 dáltones, preferiblemente menos de 100.000 dáltones, más preferiblemente menos de 80.000 dáltones, lo más preferiblemente menor o igual a 50.000 dáltones. Preferiblemente, el Mn de los polímeros de la presente invención es mayor o igual a 5.000 dáltones, más preferiblemente mayor o igual a 7.500 dáltones, lo más preferiblemente mayor o igual a 9.000 dáltones.

Los polímeros olefínicos de la invención que consisten esencialmente en 4-metil-1-penteno son deseable y altamente isotácticos. Preferiblemente, los polímeros según la presente invención tienen Tm superiores a 190°C, más preferiblemente superiores a 220°C. Además, tales polímeros tienen preferiblemente Tg superiores a 35°C, preferiblemente superiores a 40°C. Ciertos copolímeros de alto punto de fusión según la invención tienen Tg superiores a 150°C e incluso superiores a 200°C.

El método de preparación de los polímeros de la presente invención implica poner en contacto el monómero con una composición de catalizador que comprende un complejo de metal de transición de una base de Lewis polivalente, en condiciones de polimerización por adición. Los complejos preferidos son complejos de metales del grupo 4, preferiblemente complejos de circonio o hafnio.

Ejemplos de complejos metálicos de bases de Lewis polivalentes que se emplean útilmente en la presente invención incluyen compuestos correspondientes a la fórmula:





en donde T^b es un grupo de puente que contiene 2 o más átomos distintos de hidrógeno.

X^b e Y^b se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo; más preferiblemente, tanto X^b como Y^b son nitrógeno.

5 R^b y $R^{b'}$, independientemente en cada caso, son grupos hidrocarbilo C_{1-50} que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos o uno de sus derivados inertemente sustituido. Ejemplos no limitantes de grupos R^b y $R^{b'}$ adecuados incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo, (poli)alquilarilo y cicloalquilo, además de sus derivados sustituidos con nitrógeno, fósforo, oxígeno y halógeno. Ejemplos específicos de grupos R^b y $R^{b'}$ adecuados incluyen metilo, etilo, isopropilo, octilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di(isopropil)fenilo, 2,4,6-trimetilfenilo y bencilo.

10 g es 0 o 1.

M^b es un elemento metálico seleccionado de los grupos 3 a 15, o la serie de los lantánidos de la tabla periódica de los elementos. Preferiblemente, M^b es un metal del grupo 3-13, más preferiblemente M^b es un metal del grupo 4-8.

15 L^b es un ligando aniónico monovalente, divalente o trivalente que contiene de 1 a 50 átomos, sin contar el hidrógeno. Ejemplos de grupos L^b adecuados incluyen haluro; hidruro; hidrocarbilo, hidrocarbiloxi; di(hidrocarbilo)amido, hidrocarbilenamido, di(hidrocarbilo)fosfido; hidrocarbilsulfido; hidrocarbiloxi, tri(hidrocarbilsilil)alquilo; y carboxilatos. Los grupos L^b más preferidos son alquilo C_{1-20} , aralquilo C_{7-20} y cloruro.

h es un número entero de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3.

20 Z^b es un grupo ligando neutro coordinado con M^b , y que contiene hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno. Los grupos Z^b preferidos incluyen aminas alifáticas y aromáticas, fosfinas, y éteres, alquenos, alcadienos y sus derivados inertemente sustituidos. Los sustituyentes inertes adecuados incluyen grupos halógeno, alcoxi, ariloxi, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, di(hidrocarbilo)amina, tri(hidrocarbilo)sililo y nitrilo. Los grupos Z^b preferidos incluyen trifenilfosfina, tetrahidrofurano, piridina y 1,4-difenilbutadieno.

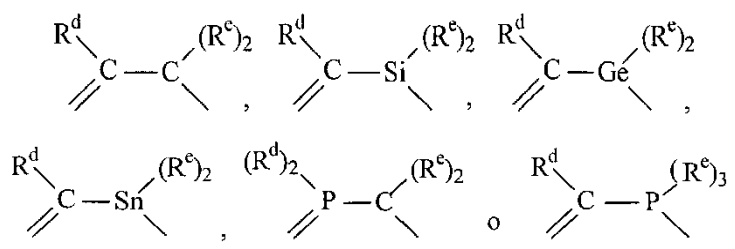
f es un número entero de 1 a 3.

25 Adicionalmente, pueden estar unidos dos o tres de T^b , R^b y $R^{b'}$ formando una estructura de un solo anillo o de múltiples anillos, y las flechas significan enlaces coordinados.

30 En una realización, se prefiere que R^b tenga un impedimento estérico relativamente bajo con respecto a X^b . En esta realización, los grupos R^b más preferidos son grupos alquilo de cadena lineal, grupos alquenilo de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada, en donde el punto de ramificación más próximo está al menos 3 átomos separado de X^b , y sus derivados sustituidos con halógeno, dihidrocarbiloamino, alcoxi o trihidrocarbilsililo. Los grupos R^b altamente preferidos en esta realización son grupos alquilo C_{1-8} de cadena lineal.

35 Al mismo tiempo, en esta realización, $R^{b'}$ tiene preferiblemente un impedimento estérico relativamente alto con respecto a Y^b . Los ejemplos no limitantes de grupos $R^{b'}$ adecuados para esta realización incluyen grupos alquilo o alquenilo que contienen uno o más centros de carbono secundario o terciario, cicloalquilo, arilo, alcarilo, grupos heterocíclicos alifáticos o aromáticos, grupos oligoméricos, poliméricos o cíclicos orgánicos o inorgánicos, y sus derivados sustituidos con halógeno, dihidrocarbiloamino, alcoxi o trihidrocarbilsililo. Los grupos $R^{b'}$ preferidos en esta realización contienen de 3 a 40, más preferiblemente de 3 a 30, y lo más preferiblemente de 4 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, y son ramificados o cíclicos.

Ejemplos de grupos T^b preferidos son estructuras correspondientes a las siguientes fórmulas:



40

en donde

R^d es hidrocarbilo C₁₋₁₀, o dos grupos R^d forman un grupo hidrocarbilenlo, preferiblemente cada R^d es metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, t-butilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, bencilo o toliolo.

5 Cada R^e es hidrocarbilo C₁₋₁₀, o dos grupos R^e forman un grupo hidrocarbilenlo. Preferiblemente, cada R^e es metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, t-butilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, bencilo o toliolo, o dos grupos R^e juntos son 1,4-butileno o 1,5-pentileno.

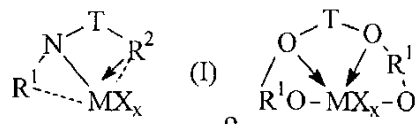
Los compuestos de bases de Lewis polivalentes preferidos incluyen compuestos de heteroarilo sustituidos con hidrocarbilamina y bisfenolfenoxiéteres, especialmente compuestos de las fórmulas R¹HN-T-R² y (HOR¹O)₂T, donde

10 R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido que contiene de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno o uno de sus derivados polivalentes;

T es un grupo de puente divalente de 1 a 20 átomos distintos de hidrógeno; y

R² es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido que contiene de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno, o uno de sus derivados polivalentes, comprendiendo dicho grupo R² al menos un grupo funcional de base de Lewis.

15 Los complejos metálicos preferidos de bases de Lewis polivalentes para su uso en la presente invención incluyen los compuestos correspondientes de las fórmulas:



donde

20 R¹ es un grupo aromático o aromático inertemente sustituido que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o uno de sus derivados polivalentes;

R² es un grupo heteroarilo C₅₋₂₀ que contiene funcionalidad de base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido;

T es un grupo hidrocarbilenlo C₁₋₂₀ o silano, o uno de sus derivados inertemente sustituido;

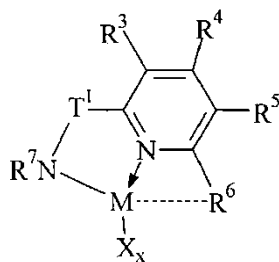
M es un metal del grupo 4, preferiblemente hafnio;

25 X es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico; preferiblemente un grupo haluro, hidrocarbilo o dihidrocarbilamida que tiene hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno;

x es un número de 1 a 5 que indica el número de dichos grupos X; y

los enlaces, los enlaces opcionales y las interacciones donantes de electrones se representan por líneas, líneas de puntos y flechas, respectivamente.

30 Los complejos más preferidos de fórmula (I) son aquellos en donde la formación del ligando resulta de la eliminación de hidrógeno del grupo amina y opcionalmente de la pérdida de uno o más grupos adicionales, especialmente de R². Además, la donación de electrones de la funcionalidad de base de Lewis, preferiblemente un par de electrones, proporciona estabilidad adicional al centro de metal. Los ejemplos preferidos de los complejos metálicos anteriores de compuestos de base de Lewis polifuncional de fórmula (I) corresponden a la fórmula:



35

en donde

M, X y x son como se definieron previamente,

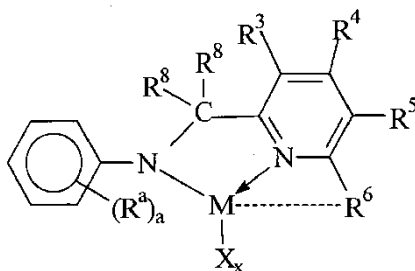
T¹ es metileno, etileno, silano o uno de sus derivados sustituidos con hidrocarbilo C₁₋₁₀,

R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son hidrógeno, halógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, arilo o sililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o los grupos R³, R⁴, R⁵ o R⁶ adyacentes pueden estar unidos formando así derivados de anillos condensados,

5 R⁷ es hidrocarbilo C₁₋₂₀ o hidrocarbilo inertemente sustituido; y

los enlaces, los enlaces opcionales y las interacciones donantes de pares de electrones se representan por líneas, líneas de puntos y flechas, respectivamente.

Los ejemplos más preferidos de los anteriores complejos metálicos de fórmula (I) corresponden a la fórmula:



10 en donde

M, X y x son como se definieron previamente,

R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno, alquilo C₁₋₄, flúor, o dos o más de dichos grupos forman un sistema de anillos condensados,

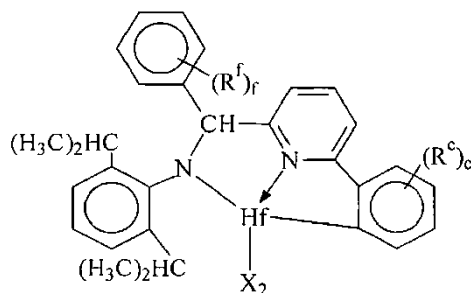
R⁶ es arilo o arileno C₆₋₂₀, lo más preferiblemente fenilo, fenileno, naftilo o naftileno;

15 R^a, independientemente en cada caso, es alquilo C₁₋₄, y a es 1-5, lo más preferiblemente R^a en dos posiciones orto con respecto al nitrógeno es isopropilo o t-butilo;

R⁸, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo C₁₋₂₀ o arilo, lo más preferiblemente un R⁸ es hidrógeno y el otro es un grupo arilo C₆₋₂₀, especialmente un grupo fenilo sustituido con alquilo o un grupo arilo policíclico condensado, lo más preferiblemente un grupo naftilo o antraceno, y

20 los enlaces, los enlaces opcionales y las interacciones donantes de pares de electrones se representan por líneas, líneas de puntos y flechas, respectivamente.

Los complejos de bases de Lewis polifuncionales altamente preferidos de fórmula (I) para su uso en la presente invención corresponden a la fórmula:



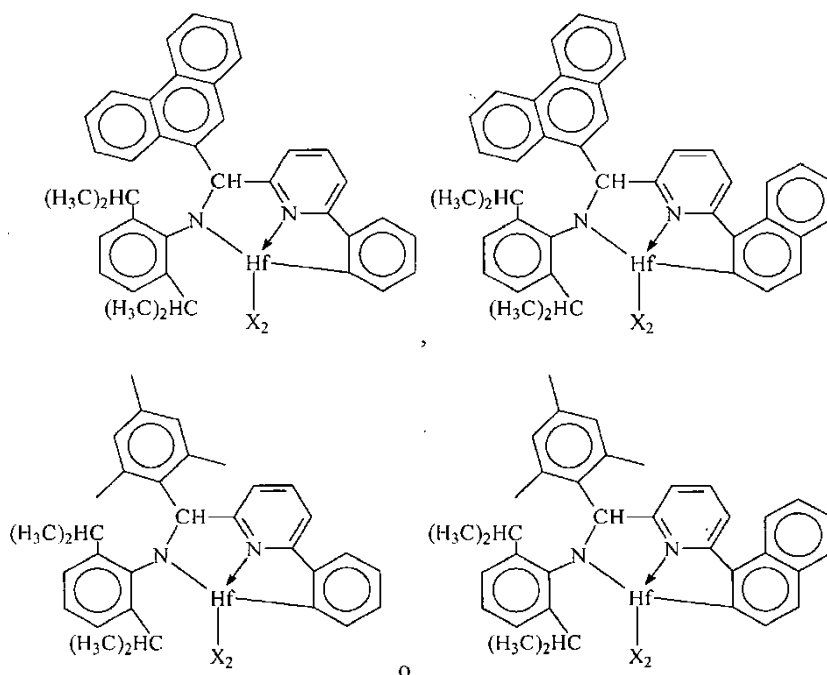
25 en donde

X en cada caso es haluro, N,N-dimetilamido o alquilo C₁₋₄;

R^f, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, o dos grupos R^f adyacentes están unidos formando así un anillo, y f es 1-5; y

30 R^c, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₂₀ o arilo C₆₋₂₀, o dos grupos R^c adyacentes están unidos formando así un anillo, y c es 1-5.

Los complejos metálicos más altamente preferidos de fórmula (I) corresponden a las fórmulas:



en donde X en cada caso es haluro, N,N-dimetilamido o alquilo C₁₋₄, preferiblemente metilo.

Los ejemplos de complejos metálicos de fórmula (I) para su uso según la presente invención incluyen:

- 5 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio di(N,N-dimetilamido);
 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2,4,6-trimetilfenil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2,4,6-trimetilfenil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio di(N,N-dimetilamido);
 10 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2,4,6-trimetilfenil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio di(N,N-dimetilamido);
 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo;
 15 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio di(N,N-dimetilamido);
 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α-naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α-naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio di(N,N-dimetilamido);
 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α-naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio;
 20 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2,4,6-trimetilfenil)(α-naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2,4,6-trimetilfenil)(α-naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio di(N,N-dimetilamido);
 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2,4,6-trimetilfenil)(α-naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo;
 25 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio di(N,N-dimetilamido);

dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio di(N,N-dimetilamido);
y

5 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio.

En las condiciones de reacción usadas para preparar los complejos metálicos de fórmula (I), se ha descubierto que el hidrógeno de la posición 2 del grupo α -naftaleno sustituido en la posición 6 del grupo piridin-2-ilo se somete a eliminación, formando así únicamente complejos metálicos en donde el metal está covalentemente unido tanto al grupo amida resultante como a la posición 2 del grupo α -naftaleno, además de estabilizado por coordinación con el átomo de nitrógeno del piridinilo mediante el par de electrones del átomo de nitrógeno.

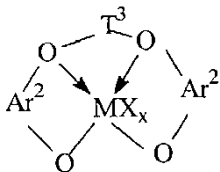
10

Los complejos metálicos de fórmula (II) incluyen especialmente complejos de metales del grupo 4 de ligandos de bis(ariloxi) sustituidos con hidroxiarilo de la fórmula: $(\text{HOAr}^1\text{O})_2\text{T}^2$; en donde:

T^2 es un grupo de puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno; y

Ar^1 , independientemente en cada caso, es un grupo arileno C_{6-20} o arileno inertemente sustituido.

15 Preferiblemente, dichos complejos corresponden a la fórmula:



en donde:

T^3 es un grupo de puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente un grupo alquileo C_{3-6} sustituido o sin sustituir; y

20 Ar^2 , independientemente en cada caso, es un grupo arileno o un arileno sustituido con alquilo o arilo de 6 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;

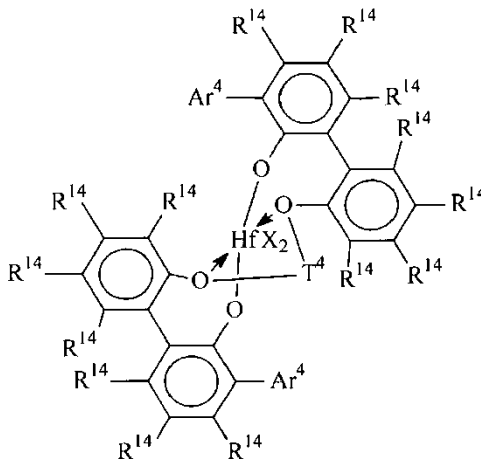
M es un metal del grupo 4, preferiblemente hafnio;

X, independientemente en cada caso, es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;

x es un número de 1 a 5 que indica el número de dichos grupos X; y

25 los enlaces y las interacciones donantes de electrones se representan por líneas y flechas, respectivamente.

Los ejemplos preferidos de complejos metálicos de fórmula (II) corresponden a la fórmula:



donde Ar^4 es arilo C_{6-20} o sus derivados inertemente sustituidos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-

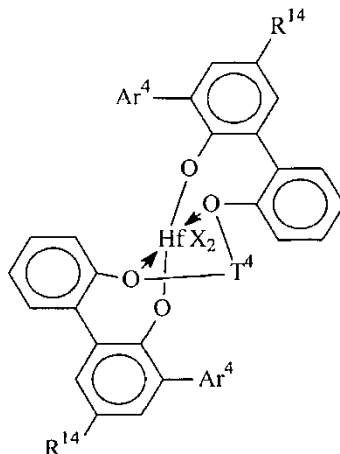
di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo, y

T⁴, independientemente en cada caso, es alquileo C₃₋₆ o uno de sus derivados inertemente sustituido;

R¹⁴, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno; y

- 5 X, independientemente en cada caso, es halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos X juntos son un derivado divalente de los grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo anteriores.

Se prefieren especialmente los compuestos de fórmula:



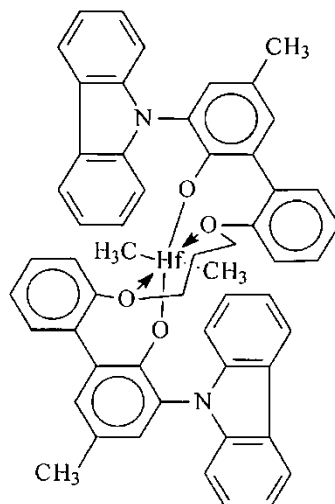
- 10 en donde Ar⁴ es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo,

R¹⁴ es hidrógeno, halógeno o alquilo C₁₋₄, especialmente metilo,

T⁴ es propan-1,3-diílo o butan-1,4-diílo, y

X es cloro, metilo o bencilo.

Un complejo metálico muy altamente preferido de fórmula (II) corresponde a la fórmula:



- 15

Los complejos de bases de Lewis polivalentes anteriores se preparan convenientemente por procedimientos habituales de metalación y de intercambio de ligandos que implican una fuente del metal del grupo 4 y la fuente de ligando polifuncional neutro. Además, los complejos de fórmula (I) también se pueden preparar por medio de un proceso de eliminación de amida e hidrocarbilación a partir de la tetraamida de metal del grupo 4 correspondiente y un agente de hidrocarbilación, tal como trimetilaluminio. También se pueden usar otras técnicas. Estos complejos son conocidos de las descripciones de, entre otros, los documentos US-A-6.320.005, US-A-6.103.657, WO 02/38628, WO 03/40195 y USSN 10/429024, presentado el 2 de mayo de 2003.

- 20

Los complejos metálicos se convierten en catalíticamente activos por combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador formador de cationes, tales como los previamente conocidos en la técnica para su uso con complejos de metales de transición para polimerización de olefinas. Los cocatalizadores formadores de cationes adecuados para su uso en la presente invención 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 sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), 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)boro; compuestos formadores de iones no coordinantes compatibles no poliméricos (incluyendo el uso de dichos compuestos en condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles, o sales de ferroceno, plomo o plata de aniones no coordinantes compatibles; compuestos de organoaluminio u oligoméricos lineales o cíclicos, especialmente alumoxanos; y combinaciones de los cocatalizadores y técnicas anteriores. Los cocatalizadores activadores y las técnicas de activación anteriores han sido previamente descritos con respecto a diferentes complejos metálicos para las polimerizaciones de olefina en las siguientes referencias: documentos 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 WO 99/42467.

Se pueden usar como cocatalizadores activadores combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkilaluminio 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)boro, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)boro, con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las relaciones molares preferidas de complejo de metal:tris(pentafluorofenil)boro:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Los compuestos formadores de cationes adecuados útiles como cocatalizadores 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 emplea en esta memoria, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que o bien no se coordina con el complejo precursor que contiene el metal de transición y su derivado catalítico, o que solo se coordina débilmente con dichos complejos, permaneciendo así suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que cuando funciona como anión de equilibrio de carga en un complejo de metal catiónico no transfiere un sustituyente aniónico o uno de sus fragmentos a dicho catión, formando así complejos neutros. "Aniones compatibles" son aniones que no son degradados hasta neutralidad cuando se descompone el complejo inicialmente formado y que no interfieren con la posterior polimerización deseada u otros usos del complejo.

Los aniones preferidos son los 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 activa (el catión metálico) que se puede formar cuando se combinan los dos componentes. Por tanto, dicho anión debe 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, aunque sin limitación, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, aunque sin limitación, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un solo átomo de metal o metaloide son, por supuesto, muy conocidos y muchos, particularmente están disponibles comercialmente los compuestos que contienen un solo átomo de boro en la porción de anión.

Preferiblemente, dichos cocatalizadores pueden ser representados por la siguiente fórmula general:

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

L^* es una base de Lewis neutra;

$(L^*-H)^+$ es un ácido de Bronsted conjugado 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 preferiblemente, A^g^- corresponde a la fórmula: $[M^gQ_4]^-$; en donde:

M^g es boro o aluminio en el estado de oxidación formal $+3$; y

Q , independientemente en cada caso, se selecciona de radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo sustituidos con halógeno, hidrocarbilo u hidrocarbilo sustituidos con halógeno y sililhidrocarbilo sustituidos con halógeno (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbilo u hidrocarbilo sustituidos con halógeno), teniendo dicho Q hasta 20 carbonos con la condición de que Q no sea haluro en más de un caso. Ejemplos de grupos Q hidrocarbilo u hidrocarbilo 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 cocatalizadores activadores que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de los catalizadores de la presente invención se pueden representar por la siguiente fórmula general:

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

- 5 L* es como se definió previamente;
- 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 distintos de hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión Q sea hidrocarbilo.
- 10 Las sales de base de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialquilamonio que contienen uno o más grupos alquilo C₁₂₋₄₀. Lo más preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.
- Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como cocatalizador activador en la preparación de los catalizadores mejorados de la presente invención son:
- sales de amonio tri-sustituido, tales como:
- 15 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,
- 20 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,
tetraquis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
- 25 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,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilamonio,
- 30 sales de dialquilamonio, tales como:
tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadodecilamonio, y
tetraquis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio;
- 35 sales de fosfonio tri-sustituido tales como:
tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilfosfonio, y
tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;
- sales de oxonio di-sustituido, tales como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio, y

tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxonio;

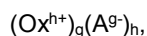
sales de sulfonio di-sustituido, tales como:

5 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, y

tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilooctadecilsulfonio.

Los cationes (L^{*}-H)⁺ preferidos son cationes de metilooctadecilamonio, cationes de dimetilooctadecilamonio y cationes de amonio derivados de mezclas de trialquilaminas que contienen uno o 2 grupos alquilo C₁₄₋₁₈.

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



en donde:

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

h es un número entero de 1 a 3; y

15 A^{g-} y g son como se definieron previamente.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag⁺ o Pb⁺². Realizaciones preferidas son los aniones previamente definidos con respecto a los cocatalizadores activadores que contienen ácidos de Bronsted, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

20 Otro cocatalizador activador 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:

[C]⁺ A⁻, en donde:

[C]⁺ es un ion carbenio C₁₋₂₀; y

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

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

(Q¹₃Si)⁺A⁻, en donde:

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

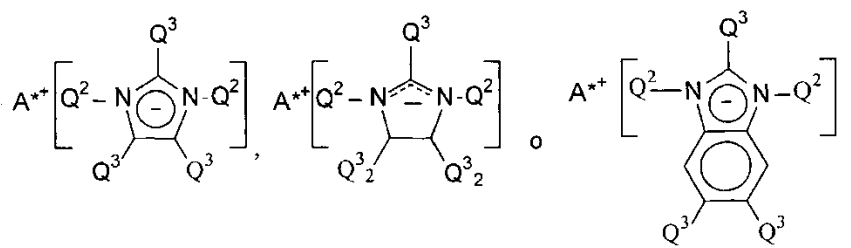
30 Los cocatalizadores activadores de sal de sililio preferidos son tetraquispentafluorofenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorofenilborato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éter. Las sales de sililio han sido previamente genéricamente descritas en *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, además de por Lambert, J. B., *et al.*, *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activadores para los catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US-A-5.625.087.

35 Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)boro también son activadores de catalizadores eficaces y se pueden usar según la presente invención. Tales cocatalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

40 Los cocatalizadores activadores adecuados para su uso en la presente invención también incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO), o isobutilalumoxano; y alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o tri(hidrocarbilo)boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y lo más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)boro. Tales cocatalizadores se describen previamente en las patentes de EE.UU. 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379.

45 Se puede emplear adecuadamente una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes genéricamente denominados aniones expandidos, descritos adicionalmente en la patente de EE.UU. 6.395.671, para activar los complejos metálicos para su uso en la presente invención. Generalmente, estos cocatalizadores

(ilustrados por los que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida o bencimidazolida sustituida) pueden ser representados del siguiente modo:



en donde:

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

Q^3 , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halógeno, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo o sililo (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente alquilo C_{1-20} , y

- 10 Q^2 es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio).

Los ejemplos de estos activadores de catalizador incluyen sales de trihidrocarbilonio, especialmente sales de metildi(alquil C_{14-20})amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolida,

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

- 25 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolida,

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

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

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

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

- 30 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida,

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

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

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

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

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

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

5 Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como fluoroaluminato de tris(2,2',2"-nonafluorobifenilo). Las combinaciones de activadores también están contempladas por la invención, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse, por ejemplo, el documento EP-A-0573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044, y las patentes de EE.UU. 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos activadores que son percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento 10 WO 03/10171 describe activadores de catalizadores que son aductos de ácidos de Bronsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos de activación de un compuesto catalizador se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981, y la publicación PCT WO 98/32775. Según la presente invención todos los activadores de catalizadores anteriores, además de cualquier otro activador conocido para complejos de metales de transición, se pueden emplear solos o en combinación.

15 También se puede emplear una composición de modificador de la polimerización (MP) si se desea modificar una o más propiedades del proceso o producto. Composiciones de MP adecuadas para su uso en la presente invención en el sentido más general comprenden el producto de reacción de al menos dos reactivos, tales como uno o más ácidos de Lewis con uno o más reactivos orgánicos de protonación. El experto en la técnica debe apreciar que el producto resultante puede contener una mezcla de especies, que incluyen equilibrios entre diversas especies y compuestos de interconversión dinámica. En una realización de la invención, se prefiere usar la mezcla de reacción 20 formada tras la combinación de los reactivos anteriores en un diluyente adecuado, preferiblemente un hidrocarburo tal como hexano o heptano, en vez del propio producto de reacción purificado y/o aislado.

Ácidos de Lewis adecuados son compuestos de fórmula: $[M^4A^1_xG_y]_{z'}$, en donde:

M^4 es un metal de los grupos 2-13, Ge, Sn o Bi;

A^1 es independientemente un ligando aniónico o polianiónico;

25 x' es un número mayor que cero y menor o igual que 6;

G es una base de Lewis neutra, opcionalmente unida a A^1 ;

y' es un número de 0-4; y

z' es un número de 1 a 10.

Preferiblemente, los ácidos de Lewis son compuestos de la fórmula general: $M^4A^1_xG_y$, en donde,

30 M^4 es un metal de los grupos 2-13, Ge, Sn o Bi;

A^1 es independientemente un ligando aniónico;

x' es un número entero y es igual a la valencia de M^4 ;

G es una base de Lewis neutra; e

y' es un número de 0-4.

35 Más preferiblemente, M^4 es Mg, B, Ga, Al o Zn; A^1 es hidrocarbilo C_{1-20} o hidrocarbilo inertemente sustituido, especialmente alquilo C_{1-12} o arilo. Sustituyentes inertes preferidos incluyen haluro, trimetilsililo, haloarilo y haloalquilo.

Los reactivos orgánicos protonantes usados para formar los modificadores de la polimerización incluyen compuestos de fórmula: $[(H-J^1)_{z''}A^2]_{z''}$, en donde:

40 J^1 es NA^3 , PA^3 , S u O,

z'' es 1 o 2,

A^2 es hidrocarbilo C_{1-20} o hidrocarbilo inertemente sustituido, tri(hidrocarbilo C_{1-10})sililo, o uno de sus derivados polivalentes,

45 A^3 es hidrógeno, hidrocarbilo C_{1-20} o hidrocarbilo inertemente sustituido, o un enlace covalente (cuando A^2 es un grupo ligando divalente y z'' es uno); y

z''' es un número de 1 a 10.

Los reactivos orgánicos protonantes preferidos incluyen compuestos de la fórmula: $(H-J^1)_zA^2$, en donde J^1 es NA^3 , PA^3 , S u O , y z^n es 1 o 2; y A^2 es hidrocarbilo C_{1-20} o hidrocarbilo inertemente sustituido, tri(hidrocarbilo C_{1-4})sililo, o uno de sus derivados divalentes, especialmente alquilo C_{1-12} , 1,4-butileno, tri(alquilo C_{1-4})sililo o arilo, y A^3 es hidrógeno, hidrocarbilo C_{1-20} o hidrocarbilo inertemente sustituido o un enlace covalente. Los sustituyentes inertes preferidos son haluro, trimetilsililo, haloarilo o haloalquilo.

Usando un modificador de la polimerización, se afectan beneficiosamente una o más propiedades del proceso o producto. Ejemplos incluyen la capacidad de preparar copolímeros que tienen incorporación de comonómero más alta o más baja en condiciones de polimerización equivalentes o, alternativamente, preparar copolímeros equivalentes a temperaturas de polimerización más altas o concentraciones de comonómero más bajas en la mezcla de reacción. Otra característica beneficiosa del uso de un modificador de la polimerización puede ser mayor selectividad para la formación de producto como se determinado por la distribución más estrecha o más ancha de pesos moleculares (M_w/M_n) de homopolímeros y productos copolímeros o una ausencia relativa de formación o reducción en la formación de una especie particular, tal como una fracción de polímero que tiene diferenciados la cristalinidad, solubilidad, tacticidad, punto de fusión, índice de fusión u otra propiedad física. Un resultado deseable adicional del uso de un MP puede ser mejores propiedades de proceso, tales como mejor eficiencia de conversión del monómero depurando impurezas que pueden estar presentes en una mezcla de polimerización.

Además del modificador de la polimerización, en la mezcla de reacción se pueden emplear también aditivos convencionales para obtener uno o más resultados beneficiosos que incluyen los citados para las composiciones de MP anteriores. Por ejemplo, se puede emplear un depurador para eliminar impurezas perjudiciales, si las hay, presentes en la mezcla de reacción. Un ejemplo de un depurador adecuado es un compuesto de alumoxano, empleado en una cantidad que es insuficiente para producir la activación o activación completa del complejo metálico. Los alumoxanos especialmente preferidos incluyen metilalumoxano modificado con triisopropilaluminio o metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponibles comercialmente con la denominación comercial MMAO-IP y MMAO-3A de Akzo Nobel Corporation. Normalmente, la cantidad molar de dicho depurador empleado varía de 1 a 10 moles basados en el valor del metal (aluminio) por mol de complejo metálico.

El método de preparación para los polímeros de la invención depende de varios factores. Un factor importante es la temperatura usada para la polimerización. La temperatura es importante debido a que tiene un efecto significativo sobre el peso molecular de los polímeros resultantes. Generalmente, el uso de temperaturas de polimerización más bajas da como resultado polímeros que tienen mayores pesos moleculares. Para la presente invención, se prefieren temperaturas en el intervalo de 70°C a 150°C. Más preferiblemente, la temperatura varía desde 90°C a 135°C.

La presión de la reacción depende del proceso seleccionado, pero generalmente varía desde la atmosférica hasta 10 MPa, preferiblemente desde 500 kPa hasta 4 MPa. Debido a que los monómeros empleados pueden no tener grandes presiones parciales a la temperatura de operación, se puede añadir al reactor una sustancia inerte, tal como nitrógeno, argón, butano o hexano para aumentar la presión de trabajo del reactor. Los tiempos de reacción en una polimerización discontinua o los tiempos de residencia en una polimerización continua pueden variar desde 1 minuto hasta 10 horas, más preferiblemente desde 5 minutos hasta 6 horas, y lo más normalmente desde 15 minutos hasta 60 minutos.

Proceso de polimerización

Las condiciones de polimerización por adición adecuadas para su uso en la presente invención incluyen disolución, fase gaseosa, fase en suspensión, alta presión, o sus combinaciones. Se prefiere particularmente una polimerización en disolución o en fase en suspensión de 4-metil-1-penteno.

Normalmente, en un proceso de lecho fluidizado gaseoso para producir polímeros, se hace circular continuamente una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado, se enfría y se recircula de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se retira del reactor y se añade monómero de nueva aportación para sustituir el monómero polimerizado. Ejemplos de tales procesos se describen en las patentes de EE.UU. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228.

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde 700 kPa (100 psig) hasta 3500 kPa (500 psig), preferiblemente en el intervalo desde 1400 kPa (200psig) hasta 2800 kPa (400 psig), más preferiblemente en el intervalo desde 1700 kPa hasta (250 psig) hasta 2400 kPa (350 psig) (. La temperatura del reactor en el proceso en fase gaseosa puede variar desde 30 hasta 120°C, preferiblemente desde 60 hasta 115°C, más preferiblemente desde 70 hasta 110°C, y lo más preferiblemente desde 70 hasta 95°C.

Un proceso de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de 100 kPa a 5 MPa, y temperaturas en el intervalo de 0 a 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un diluyente de polimerización líquido al que se añaden monómeros y frecuentemente hidrógeno junto con el catalizador. El diluyente se retira intermitente o continuamente del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se recirculan al reactor. El diluyente líquido empleado

debe seguir siendo un líquido en las condiciones de polimerización y ser relativamente inerte. Los diluyentes preferidos son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, preferiblemente se emplea propano, n-butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, ciclohexano o una de sus mezclas. Ejemplos de procesos de polimerización en suspensión adecuados para su uso en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. 3.248.179 y 4.613.484.

Las polimerizaciones en disolución pueden operar en modo discontinuo o continuo, prefiriéndose el modo continuo para implementación comercial. En el proceso, el polímero sigue estando disuelto en una mezcla de reacción líquida que comprende monómero y opcionalmente disolvente. El producto se retira continuo o intermitentemente y se desvolatiliza para retirar el monómero sin reaccionar y el diluyente inerte. Ejemplos de procesos en disolución que se emplean adecuadamente con las composiciones de catalizador de la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

Dos reactores de los tipos anteriores pueden funcionar en modo en serie o en paralelo para proporcionar productos polímeros o sus mezclas que tienen una variedad de propiedades. Los dos reactores pueden ser de tipo diferente, tal como un reactor de polimerización en disolución seguido por una polimerización en fase gaseosa en la que la descarga del primer reactor se alimenta directamente al segundo reactor. Cualquier reactor o ambos se pueden usar para incorporar 4-metil-1-penteno en el polímero resultante. Los polímeros tienen normalmente una densidad en el intervalo de 0,80 g/cm³ a 0,98 g/cm³, preferiblemente en el intervalo de 0,81 g/cm³ a 0,90 g/cm³. Los polímeros producidos por el proceso de la invención tienen normalmente una distribución de pesos moleculares, una relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numérico (Mw/Mn) de 1,5 a 10, particularmente de 2 a 5. Normalmente se emplean múltiples reactores para producir productos con una distribución más amplia de pesos moleculares, especialmente los que tienen una distribución multimodal, especialmente bimodal, de pesos moleculares.

Los polímeros producidos por el proceso de la invención se pueden usar en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final, especialmente en la formación de productos resistentes a altas temperaturas que son fácilmente injertables o funcionalizados. La funcionalización de los polímeros de la invención se puede llevar a cabo haciendo reaccionar la funcionalidad etilénica según técnicas conocidas. Como ejemplo, se puede usar hidroformilación o reacción con monóxido de carbono e hidrógeno usando un catalizador de metal noble, tal como complejo de rodio-dicarbonil-acetilacetato para formar funcionalidad alcohol o aldehído. Se pueden preparar derivados adicionales por técnicas de reacciones de aminometilación, alcoxicarbonilación o hidroxycarbonilación. Otras reacciones de funcionalización incluyen injerto de reactivos etilénicamente sustituidos o sus precursores, tales como ácido maleico, ácido fumárico o anhídrido maleico.

Una funcionalización especialmente deseable es la aminación, especialmente la aminometilación haciendo reaccionar amoníaco o una amina, especialmente una amina secundaria, con el producto de reacción funcionalizado con formilo resultante de la hidroformilación del polímero terminado en olefina (empleando, por ejemplo, un catalizador de rodio, tal como rodio-dicarbonil-acetonilacetato (Rh(CO)₂(AcAc)), un ligando de fosfito, tal como tris(2,4-dit-butilfenil)fosfito, una mezcla de CO/H₂, y presiones y temperaturas elevadas). En una realización preferida, la aminometilación de la funcionalidad olefínica se puede lograr en una reacción de una sola etapa poniendo en contacto el polímero que contiene la olefina con el agente aminometilante (amoníaco o un compuesto de amina primaria o secundaria), un complejo de rodio, un ligando de fosfina o fosfito, y gas de síntesis a temperatura y presión elevadas. Los complejos de rodio preferidos incluyen Rh(CO)₂(AcAc), Rh₄(CO)₁₂, Rh₂(OC(O)CH₃)₄, Rh(C₂H₄)₂(AcAc), Rh(ciclooctadieno)(AcAc), Rh(norborneno)₂(AcAc) y Rh(norbornadieno)(AcAc). Los ligandos de fosfina preferidos incluyen 2,2'-bis(difenilfosfinometil)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis[di(3,5-trifluorometilfenil)(fosfinometil)]-1,1'-binaftilo y 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfina)xanteno. Los ligandos de fosfito preferidos incluyen 2,2'-bis-[(3,3',5,5'-tetra-t-butildifenil)(2,2'-difenil)fosfito], tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito y otros ligandos descritos en el documento US-A-4.748.261.

Ejemplos

Se entiende que la presente invención es realizable en ausencia de cualquier componente que no haya sido específicamente descrito. Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la invención y no deben interpretarse como limitantes. A menos que establezca lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en una base en peso. El término "durante la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, "temperatura ambiente", si se usa, se refiere a una temperatura de 20-25°C, y "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla de oligómeros de propileno hidrogenados, generalmente isoalcanos C₆-C₁₂, disponibles comercialmente con la marca comercial Isopar E™ de ExxonMobil Chemicals, Inc.

Ejemplos 1-4

Se acondiciona un autoclave revestido de vidrio de 3,8 L a alta temperatura con purga de N₂. Se añaden alcanos mixtos (1300 g), y el reactor se calienta hasta la temperatura deseada. Se añade discontinuamente al reactor 4-metil-1-penteno (580 g, 6,89 moles) y no se regula adicionalmente durante el curso de la reacción. Se mezclan disoluciones en tolueno de catalizador, cocatalizador y modificador de la polimerización (MP) y luego se añaden al reactor usando una descarga de alcanos mixtos a alta presión. Los catalizadores empleados son [N-(2,6-di(1-

metiletil)fenil)amido)(2,4,6-trimetilfenil)(fenilen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo (CAT1) (para la estructura, véase la Figura 5) y [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2,4,6-trimetilfenil)(α -naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]hafnio dimetilo (CAT2) (para la estructura véase la Figura 6), ambos preparados sustancialmente según las enseñanzas del documento 2003US0204017, publicado el 30 de octubre de 2003, y USSN 10/429024, presentado el 2 de mayo de 2003. La cantidad de catalizador empleada es 6,0 μ moles. El cocatalizador empleado es una mezcla de sales de alquilamonio de cadena larga de tetraquispentafluorofenilborato, principalmente tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamonio. La cantidad de cocatalizador empleada es 6,6 μ moles. Los modificadores de la polimerización (MP) usados son metilalumoxanos modificados con trialkilaluminio, MMAO-12 (MMAO) y PMAO-IP (PMAO), ambos disponibles de Akzo Nobel Company. Después de 15 minutos de tiempo de reacción, el contenido del reactor se descarga en una recipiente de resina donde se mezcla con 1 g de una mezcla 50/50 de un antioxidante (Irganox™ 1010 disponible de Ciba Geigy Corp.) y un estabilizador (Irgafos™ 168 disponible de Ciba Geigy Corp.). El polímero se recupera evaporando la mayoría del disolvente en condiciones ambientales y luego secando adicionalmente en una estufa a vacío durante la noche a 90°C. Los resultados de la polimerización se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej.	Catalizador	MP	MP (mmoles)	Temp. (°C)	Rendimiento (g)	Ef. (g de PP/mg de Hf)
1	CAT1	MMAO	3,0	90	27	25
2	"	PMAO	0,2	100	51	48
3	CAT2	MMAO	3,0	90	43	40
4	"	MMAO	3,0	110	46	43

Datos de caracterización del polímero

Los datos de caracterización por GPC y DSC de los homopolímeros resultantes se resumen en la Tabla 2. El alto punto de fusión cristalino confirma que el polímero es un p-4MP-1 altamente isotáctico, estereorregular, altamente cristalino.

Tabla 2

Serie	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	T_m (°C)
1	9320	25000	2,68	226
2	11200	42600	3,80	228
3	15900	66400	4,18	232
4	10000	22500	2,25	228

Análisis de grupos terminales del polímero por RMN 1H

En una cabina manejada con guantes, con atmósfera inerte, bajo nitrógeno, se mezclan 0,10 g de polímero con 2,5 mL de una mezcla 50:50 (peso) de tetracloroetileno y d2-1,2-tetracloroetano. La muestra se calienta alternativamente a 110°C y se agita hasta que se obtiene una disolución homogénea (10 minutos de tiempo de mezcla). Se registra el espectro de RMN 1H en un espectrómetro Bruker AV400™ con una sonda de 10 mm calentada a 110°C. Se recogen entre 200-400 barridos con un retraso en la relajación de 5 segundos. Los picos hacen referencia a señales de protones residuales para el disolvente d2-1,2-tetracloroetano. Se prepara un homopolímero de p-4MP-1 comparativo por el uso de un catalizador de metalloceno (dimetilsilano-bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio (II) 1,4-difenilbutadieno) (preparado sustancialmente según las enseñanzas de la patente de EE.UU. N° 5.616.664) sustancialmente según las condiciones de polimerización de los Ejemplos 1-4, pero en presencia de hidrógeno como agente de transferencia de cadena (sin uso de hidrógeno no se produce polimerización).

Los resultados del análisis del polímero comparativo están contenidos en la Figura 1. Los resultados del análisis del polímero del Ejemplo 2 están contenidos en la Figura 2. La región entre 4,5-6,0 ppm del espectro de la Figura 2 está ampliada en la Figura 3, y las asignaciones de grupos terminales se hacen según Resconi et al., J. Am. Chem. Soc. (1998), 120, 2315.

Funcionalización de polímeros y análisis de grupos terminales

5 Se hidroformila una muestra del polímero del Ejemplo 2 por reacción con gas de síntesis (una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) en las siguientes condiciones. Se prepara una disolución de rodio-dicarbonil-acetilacetato (10,2 mg) y tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito (48,2 mg) en tolueno deshidratado y desoxigenado (25 mL) bajo una atmósfera inerte. Se carga a un reactor de vidrio una muestra del polímero (1,02 g) y 5 mL de la disolución. El contenido del reactor se purga con nitrógeno, se presuriza a 690 kPa (85 psig) con una mezcla H₂/CO 1:1 molar, se calienta hasta 100°C, se presuriza adicionalmente a 2,2 MPa (300 psig) con la mezcla H₂/CO y se mantiene a esa temperatura y presión durante 4 horas. En ese momento, el reactor se enfría, se desmonta y se retira el revestimiento dando una suspensión ligeramente amarilla. Se carga metanol anhidro (5 mL) para precipitar adicionalmente el polímero. El precipitado se filtra, se lava con acetona para eliminar cualquier catalizador residual, y se seca en una estufa a vacío a 80°C durante la noche dando 0,87 g de un polímero blanco.

10 El espectro de RMN ¹H de este polímero medido a 110°C en tetracloroetileno y cloruro de metileno-d₂ 50:50 muestra la presencia de grupos funcionales carbonilo en lugar de insaturación etilénica, verificando así la conversión de al menos algunos de los grupos terminales etilénicos en el polímero. Los resultados están contenidos en la Figura 4.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero de olefina que tiene más de 85 por ciento de insaturación en extremos de cadenas, determinada por RMN según el método descrito en el apartado experimental de la parte descriptiva de la presente memoria, donde más de 70 por ciento de dicha insaturación comprende insaturación olefínica 1,2-disustituida, en donde el polímero de olefina consiste esencialmente en 4-metil-1-penteno en forma polimerizada.
2. Un polímero de olefina según la reivindicación 1, que tiene una Tm superior a 170°C.
3. Un polímero de olefina según la reivindicación 1, que tiene una Tg superior a 30°C.
4. Un polímero de olefina según la reivindicación 3, que tiene una Tg superior a 150°C.
- 10 5. Un polímero de olefina según la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina tiene al menos 90 por ciento de pentadas isotácticas.
6. Un polímero de olefina que consiste esencialmente en 4-metil-1-penteno en forma polimerizada que tiene más de 90 por ciento de cadenas de polímero que terminan en insaturación olefínica 1,2-disustituida, determinada por RMN según el método descrito en el apartado experimental de la parte descriptiva de la presente memoria.
7. Un polímero de olefina según la reivindicación 6, que tiene una Tm superior a 170°C.
- 15 8. Un polímero de olefina según la reivindicación 6, que tiene una Tg superior a 30°C.
9. Un polímero de olefina según la reivindicación 8, que tiene una Tg superior a 150°C.
10. Un polímero de olefina según cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 6, que tiene más de 95 por ciento de insaturación en extremos de cadenas.
- 20 11. Un polímero de olefina según la reivindicación 6, en donde el polímero de olefina tiene al menos 90 por ciento de pentadas isotácticas.
12. Un derivado funcionalizado de un polímero de olefina formado haciendo reaccionar al menos alguna de la insaturación etilénica terminal de cualquiera del polímero de olefina de cualquier reivindicación precedente con al menos un compuesto adicional que es reactivo con dicha insaturación etilénica.
- 25 13. Un derivado funcionalizado de un polímero de olefina según la reivindicación 12, en donde el compuesto adicional es un compuesto insaturado.
14. Un derivado funcionalizado de un polímero de olefina según la reivindicación 12, formado haciendo reaccionar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en condiciones de hidroformilación o con hidrógeno, monóxido de carbono y amoníaco o una amina en condiciones de reacción de hidroformilación y aminometilación.
15. Un derivado funcionalizado según la reivindicación 12, que comprende funcionalidad terminal hidroxilo o amina.
- 30 16. Un proceso de formación de un derivado funcionalizado de un polímero de olefina según la reivindicación 12, comprendiendo dicho proceso poner en contacto un polímero de olefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 con al menos un compuesto adicional que es reactivo con insaturación olefínica 1,2-disustituida en condiciones para hacer que reaccione al menos alguna de dichas insaturaciones.
- 35 17. Un producto o artículo fabricado en forma sólida que comprende un polímero de olefina o uno de sus derivados funcionalizado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15 o preparado según la reivindicación 16.

Fig 1

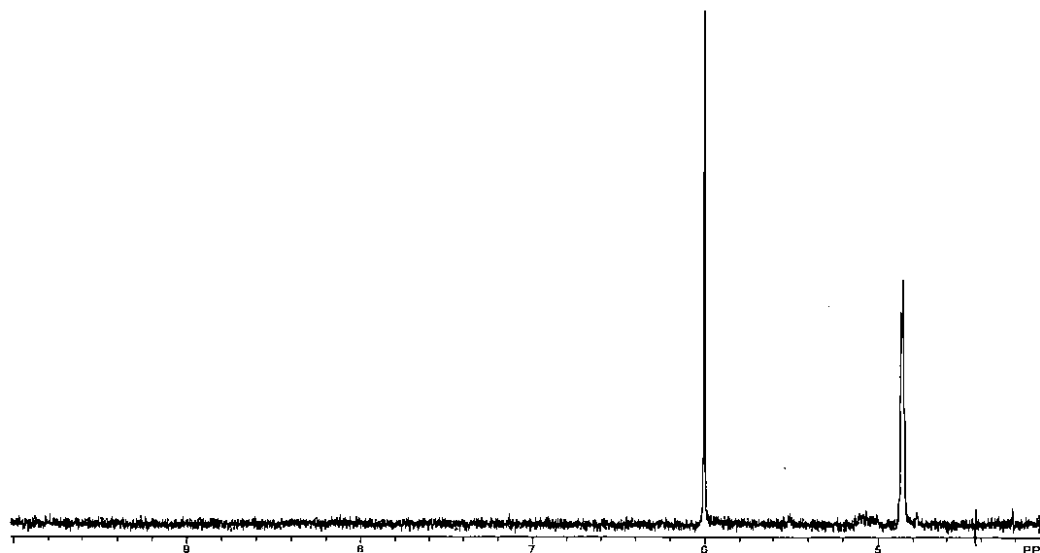


Fig 2

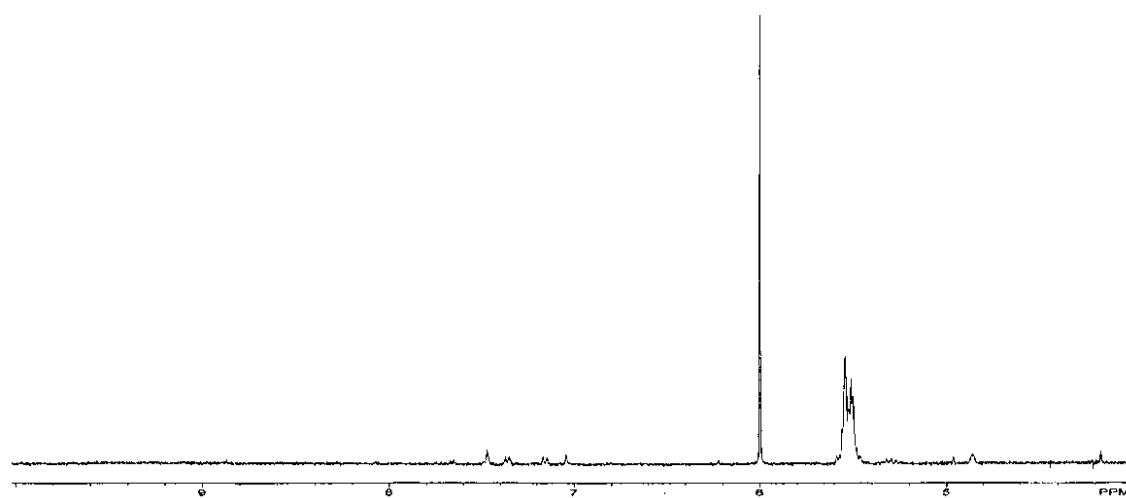


Fig 3

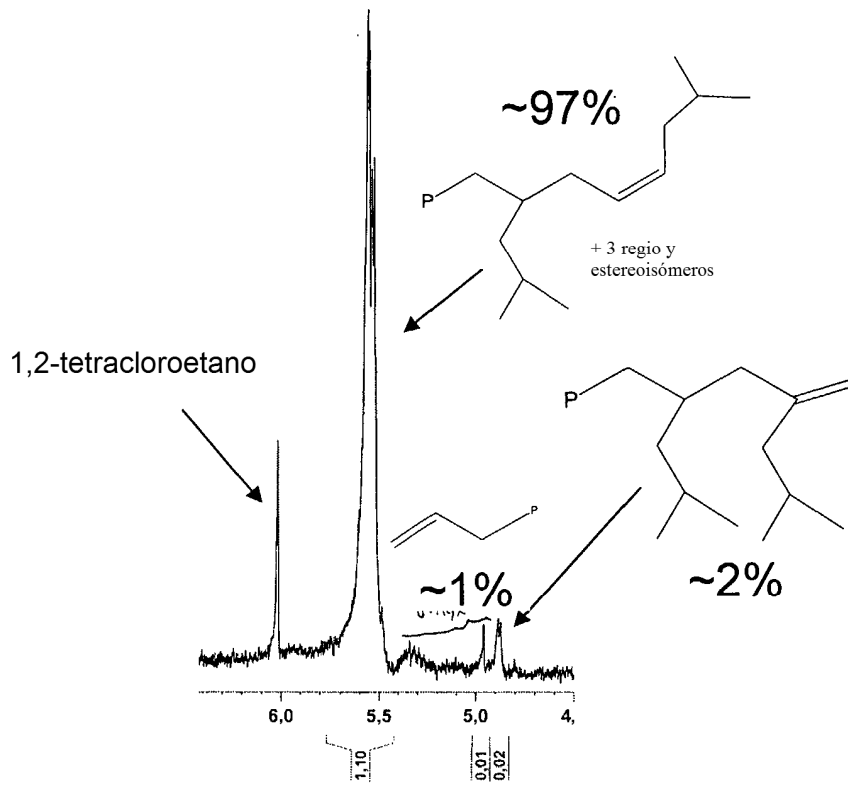


Fig 4



Fig 5

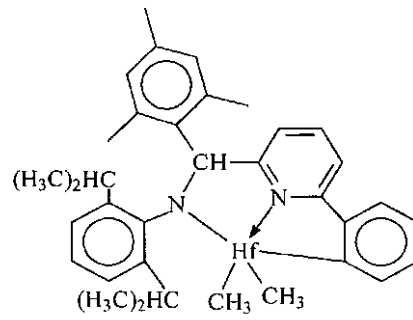


Fig 6

