

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 302**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08K 5/56 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2015** **PCT/US2015/067676**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2016** **WO16109429**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2015** **E 15830947 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020** **EP 3240812**

54 Título: **Una composición de poliolefina y método para producir la misma**

30 Prioridad:

31.12.2014 US 201462098438 P

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

20.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FONTAINE, PHILIP, P.;
BROWN, SUSAN, G.;
YOUNG, ANDREW, J.;
PEARSON, DAVID, M. y
CARNAHAN, EDMUND, M.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 820 302 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

Una composición de poliolefina y método para producir la misma

Campo de invención

La presente invención se refiere a un método para producir una composición de poliolefinas.

5 Antecedentes de la invención

Los polímeros basados en olefinas, como el polietileno, se producen mediante varios sistemas catalíticos y procedimientos de polimerización. La selección de tales sistemas catalíticos usados en el procedimiento de polimerización de los polímeros basados en olefinas es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de tales polímeros basados en olefinas.

- 10 El polietileno es conocido por su uso en la fabricación de una amplia variedad de artículos. El procedimiento de polimerización de polietileno se puede variar de varias formas para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes que tienen diferentes propiedades físicas adecuadas para su uso en diferentes aplicaciones. En general, se sabe que el polietileno se puede producir en reactores tipo bucle en fase de solución en los que el monómero etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros tipo alfa-olefinas, que tienen típicamente de 3 a 10
- 15 átomos de carbono, se hacen circular, en presencia de uno o más sistemas catalíticos a presión, alrededor de un reactor tipo bucle mediante una bomba de circulación. El monómero etileno y uno o más comonómeros opcionales están presentes en un diluyente líquido, tal como un alcano o isoalcano, por ejemplo, isobutano. También se puede añadir hidrógeno al reactor. Los sistemas catalíticos para producir polietileno pueden comprender típicamente un sistema catalítico basado en cromo, un sistema catalítico de Ziegler Natta y/o un sistema catalítico molecular (metalloceno o no metalloceno). Los reaccionantes en el diluyente y el sistema catalítico se hacen circular a una
- 20 temperatura de polimerización elevada alrededor del reactor tipo bucle produciendo de ese modo un homopolímero y/o copolímero de polietileno dependiendo de si están presentes uno o más comonómeros. De forma periódica o continua, parte de la mezcla de reacción, que incluye el producto de polietileno disuelto en el diluyente, junto con etileno y uno o más comonómeros opcionales sin reaccionar, se elimina del reactor (por ej., reactores tipo bucle, reactores isotérmicos, reactores de lecho fluidizado, tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos). Cuando la mezcla de reacción se retira del reactor tipo bucle se puede procesar para eliminar el producto de polietileno del diluyente y los reaccionantes sin reaccionar, siendo el diluyente y los reaccionantes sin reaccionar normalmente reciclados de nuevo al reactor tipo bucle. Alternativamente, la mezcla de
- 25 reacción se puede enviar a un segundo reactor, p. ej., un reactor tipo bucle, conectado en serie al primer reactor tipo bucle donde se puede producir una segunda fracción de polietileno.
- 30

A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de sistemas y procedimientos catalíticos adecuados para la polimerización a poliolefinas, todavía existe la necesidad de un procedimiento de polimerización a poliolefinas mejorado que reduzca la producción de cualquier oligómero no deseado.

Sumario de la invención

- 35 La presente invención proporciona un método para producir una composición de poliolefinas.

En la primera realización, se proporciona el procedimiento para mitigar la formación de oligómeros en un procedimiento de polimerización de olefinas en un reactor de polimerización utilizando un catalizador de polimerización bifenilfenólico como se describe en la reivindicación 1.

- 40 En la segunda realización, se proporciona el procedimiento de polimerización de olefinas como se describe en la reivindicación 2.

- En otro aspecto, no de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de poliolefinas que comprende el producto de reacción de polimerización de uno o más monómeros olefínicos en presencia de al menos un catalizador de polimerización bifenilfenólico y uno o más eliminadores tratados basados en aluminio en condiciones de polimerización, en donde dichos uno o más eliminadores tratados basados en aluminio comprenden el producto de
- 45 reacción de una especie de alquilaluminio o aluminóxano con un compuesto de Fórmula general I, en donde X es O, N o S y R es alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo, o hidrógeno, en donde n = 1 si X es O o S, y n = 2 si X es N, y en donde al menos un R no es hidrógeno;



Fórmula I,

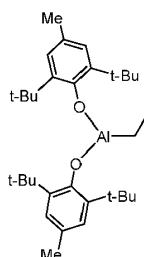
- 50 y en donde la composición de poliolefinas comprende menos que 50% del contenido de oligómeros de una composición de poliolefinas producida en un procedimiento de polimerización de olefinas en presencia de un eliminador basado en aluminio sin tratar.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método para producir una composición de

poliolefinas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el eliminador tratado basado en aluminio es un eliminador basado en aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT).

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método para producir una composición de poliolefinas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la especie de aluminóxano es metilalumóxano.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método para producir una composición de poliolefinas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el eliminador basado en aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT) es (BHT)₂AlEt, cuya estructura es:



Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no se limita a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

La **Fig. 1** es un gráfico de los datos de GPC que muestra las regiones poliméricas y oligoméricas para (BHT)₂AlEt y MMAO;

La **Fig. 2** es un gráfico de los datos de GPC que muestra regiones poliméricas y oligoméricas para BHT-MMAO y MMAO;

La **Fig. 3** es un gráfico de la GC del extracto de oligómeros para el Ejemplo comparativo 10 con MMAO;

La **Fig. 4** es un gráfico de la GC del extracto de oligómeros para el Ejemplo Inventivo 21 con (BHT)₂AlEt;

La **Fig. 5** es un gráfico de la GC del extracto de oligómero del Ejemplo Inventivo 22 con (BHT)₂AlEt;

La **Fig. 6** es un gráfico de la superposición de CEF del Ejemplo Comparativo 10, Ejemplos Inventivos 21 y 22;

La **Fig. 7** es un gráfico de la superposición de CEF del Ejemplo Comparativo 11 y el Ejemplo Inventivo 23; y

La **Fig. 8** es un gráfico de la superposición de CEF del Ejemplo Comparativo 12 y el Ejemplo Inventivo 24.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en este documento, "oligómero" significa uno o más monómeros polimerizados que tienen un Mw final de menos que 2.000 g/mol.

El término "tratado" como se usa en este documento significa la adición de un compuesto de Fórmula I a una especie de alquilaluminio o aluminóxano adecuada de tal manera que se produzca un producto de reacción. La presente invención proporciona un método para producir una composición de poliolefinas. La composición de poliolefinas que comprende el producto de la reacción de polimerización de uno o más monómeros olefínicos en presencia de al menos un catalizador de polimerización bifenilfenólico y uno o más eliminadores tratados basados en aluminio en condiciones de polimerización, en donde dichos uno o más eliminadores tratados basados en aluminio comprenden el producto de reacción de una especie de alquilaluminio o aluminóxano con un compuesto de Fórmula general I, en la que X es O, N o S y R es alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo o hidrógeno, en la que n = 1 si X es O o S y n = 2 si X es N, y en la que al menos un R no es hidrógeno;



Fórmula I,

y en donde la composición de poliolefinas comprende menos que 50% del contenido de oligómeros de una composición de poliolefinas producida en un procedimiento de polimerización de olefinas en presencia de un eliminador sin tratar basado en aluminio.

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para mitigar la formación de oligómeros en un procedimiento de polimerización de olefinas en un reactor de polimerización utilizando un catalizador de polimerización bifenilfenólico que comprende la adición al reactor de polimerización de uno o más eliminadores tratados basados en aluminio, en donde dicho uno o más eliminadores tratados basados en aluminio comprenden el producto de reacción

de una especie de alquilaluminio o aluminóxano con un compuesto de Fórmula general I, en la que X es O, N o S y R es alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo o hidrógeno, en la que $n = 1$ si X es O o S y $n = 2$ si X es N, y en el que al menos un R no es hidrógeno;



Fórmula I.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un procedimiento de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto uno o más monómeros olefínicos con un catalizador de polimerización bifenilfenólico en condiciones de polimerización y en presencia de uno o más eliminadores tratados basados en aluminio en un reactor de polimerización, en donde dicho uno o más eliminadores tratados basados en aluminio comprenden el producto de reacción de una especie de alquilaluminio o aluminóxano con un compuesto de Fórmula general I, en la que X es O, N o S y R es alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo o hidrógeno, donde $n = 1$ si X es O o S y $n = 2$ si X es N, y donde al menos un R no es un hidrógeno;

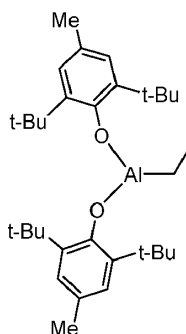


Fórmula I.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método para producir una composición de poliolefinas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el eliminador tratado basado en aluminio es un eliminador basado en aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT).

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método para producir una composición de poliolefinas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la especie de aluminóxano es metilalumóxano.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método para producir una composición de poliolefinas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el eliminador de aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT) es:



Eliminador basado en aluminio

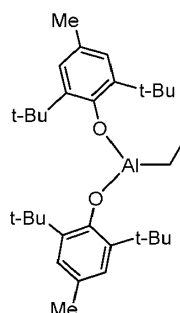
Los eliminadores tratados basados en aluminio comprenden el producto de reacción de una especie de alquilaluminio o aluminóxano con un compuesto de Fórmula general I, en la que X es O, N o S y R es alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo o hidrógeno, en la que $n = 1$ si X es O o S y $n = 2$ si X es N, y donde al menos un R no es un hidrógeno;



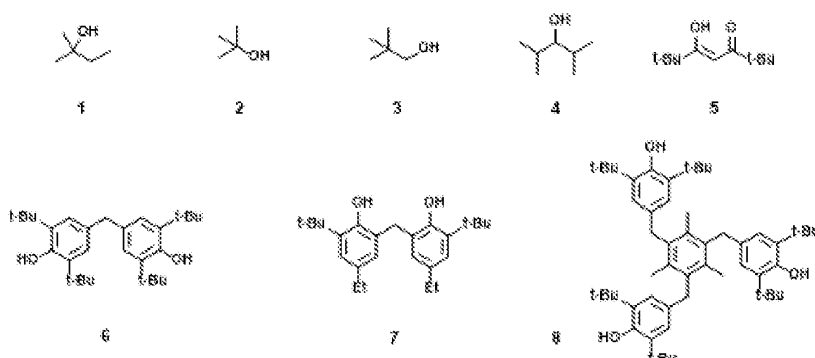
Fórmula I.

El eliminador tratado basado en aluminio puede ser un alquilaluminio tratado tal como dihidruro de monoalquilaluminio tratado, dihaluro de monoalquilaluminio tratado, hidruro de dialquilaluminio tratado, haluro de dialquilaluminio y/o trialquilaluminio tratados; y aluminóxanos tratados tales como metilalumóxano y/o isobutilalumóxano tratado. En una realización, el eliminador tratado basado en aluminio puede ser un metilaluminoxano modificado tratado (MMAO tratado). En otra realización, el eliminador tratado basado en aluminio puede ser un trietilaluminio tratado (TEA tratado).

En una realización, el eliminador tratado basado en aluminio es un eliminador basado en aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT). El eliminador de aluminio tratado con BHT puede ser un alquil-aluminio tratado con BHT tal como dihidruro de monoalquilaluminio tratado con BHT, dihaluro de monoalquilaluminio tratado con BHT, hidruro de dialquilaluminio tratado con BHT, haluro de dialquilaluminio y/o trialquilaluminio tratado con BHT; y aluminóxanos tratados con BHT tales como metilalumóxano tratado con BHT y/o isobutilalumóxano tratado con BHT. En una realización, el eliminador basado en aluminio tratado con BHT puede ser un metil-aluminóxano modificado tratado con BHT (BHT-MMAO). En otra realización, el eliminador basado en aluminio tratado con BHT es



En una realización, el eliminador tratado basado en aluminio comprende el producto de reacción de una especie de alquilaluminio o aluminóxano con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en fenoles y alcoholes. En una realización, el eliminador tratado basado en aluminio comprende el producto de reacción de una especie de alquilaluminio o aluminóxano con un compuesto seleccionado de uno de los siguientes:



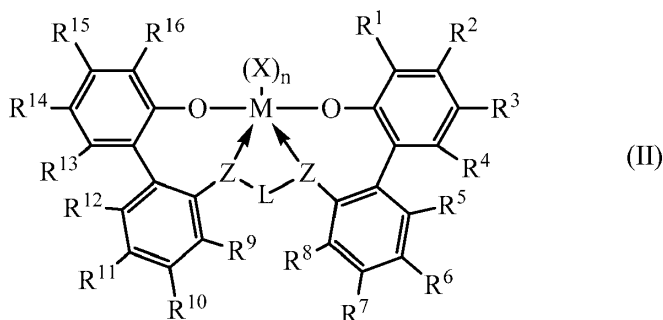
La relación entre el número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de Fórmula (II) y el número total de moles de uno o más de los eliminadores basados en aluminio es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de poliolefinas y un método para producir la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la relación del número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de Fórmula (II) (véase más abajo) al número total de moles de uno o más de los eliminadores basados en aluminio es de 1:10 a 1:100.

El eliminador tratado basado en aluminio también se puede utilizar como cocatalizador activador. Cuando el eliminador tratado basado en aluminio, solo, se usa como cocatalizador activador, preferiblemente el número de moles del aluminóxano que se emplean es al menos 25 veces el número de moles del complejo metal-ligando de Fórmula (II). En una realización particular, el número de moles del aluminóxano que se emplean no es más que 1000 veces el número de moles del complejo metal-ligando de Fórmula (II).

Dicho eliminador tratado basado en aluminio puede obtenerse poniendo en contacto MMAO o TEA con BHT en solución bajo gas inerte, en ausencia de oxígeno y humedad y opcionalmente en presencia de calor.

Catalizador de polimerización bifenilfenólico

El catalizador de polimerización bifenilfenólico según la presente invención comprende un componente procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de Fórmula (II):



donde:

M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y

n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

Cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o se toman dos X juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, globalmente, neutro; y

Cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) o P-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); y

O es O (un átomo de oxígeno);

L es hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀), en donde el hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena enlazante de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que une los dos grupos Z en la fórmula (II) (a los que L está enlazado) o el heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena enlazante de 1 átomo a 10 átomos que une los dos grupos Z en la fórmula (II), en donde cada uno de los 1 a 10 átomos de la cadena enlazante de 1 átomo a 10 átomos del heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^C), o N(R^C), donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) o heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀); y

R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^C)₂, N(R^C)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O), R^CS(O)₂, (R^C)₂C=N, R^CC(O)O, R^COC(O), R^CC(O)N(R), (R^C)₂NC(O), un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno y una combinación de los mismos.

En una realización alternativa, cada uno de los grupos hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^C)₂, N(R^C)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O), R^CS(O)₂, (R^C)₂C=N, R^CC(O)C(O)O, R^COC(O), R^CC(O)N(R), (R^C)₂NC(O) independientemente no están sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes R^S, y donde cada R^S independientemente es un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo de (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C, FCH₂O, F₂HCO, F₃CO, (R^C)₃Si, (R^C)₃Ge, (R^C)O, (R^C)S, (R^C)S(O), (R^C)S(O)₂, (R^C)₂P, (R^C)₂N, (R^C)₂C=N, NC, (R^C)C(O)O, (R^C)OC(O), (R^C)C(O)N(R^C), o (R^C)₂NC(O), o dos de los R^S se toman juntos para formar un alquilenos de (C₁-C₁₈) no sustituido, donde cada R^S es independientemente un alquilo de (C₁-C₁₈) no sustituido.

En una realización alternativa, cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(Rⁿ)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)C(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos están independientemente sin sustituir o sustituidos con uno o más sustituyentes R^S; y

Cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo de (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)C(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R) - o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un alquilenos de (C₁-C₁₈) no sustituido, donde cada R es independientemente un alquilo de (C₁-C₁₈) no sustituido.

En algunas realizaciones, cada uno de los grupos químicos (por ej., X, L, R¹⁻¹⁶, etc.) del complejo metal-ligando de Fórmula (II) puede estar sin sustituir, es decir, puede definirse sin el uso de un sustituyente R^S, siempre que se cumplan las condiciones mencionadas anteriormente. En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo metal-ligando de Fórmula (II) contiene independientemente uno o más de los sustituyentes R^S. Preferiblemente, teniendo en cuenta todos los grupos químicos, no hay más que un total de 20 R^S, más preferiblemente no más que un total de 10 R^S, y aún más preferiblemente no más que un total de 5 R^S en el complejo metal-ligando de fórmula (II). Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R^S, cada R^S está independientemente unido a un grupo químico sustituido igual o diferente. Cuando dos o más R^S están unidos a un mismo grupo químico, están independientemente unidos a un átomo de carbono o heteroátomo igual o diferente, según sea el caso, en el mismo grupo químico hasta e incluyendo la persustitución del grupo químico.

El término "persustitución" significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, según sea el caso, está reemplazado por un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término "polisustitución" significa que cada uno de al menos dos, pero no todos, los átomos de hidrógeno (H) unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, según sea el caso, está reemplazado por un sustituyente (por ej., R^S). Los sustituyentes alquilenos de (C₁-C₁₈) y de (C₁-C₈) son especialmente útiles para formar grupos químicos sustituidos que son análogos bicíclicos o tricíclicos, según sea el caso, de los correspondientes grupos químicos monocíclicos o bicíclicos no sustituidos.

Como se usa en este documento, la expresión "hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀)" significa un dirradical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, en el que cada radical y dirradical hidrocarbonado independientemente es aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado, incluido el bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una

combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y dirradical hidrocarbonado independientemente es igual o diferente de otro radical y dirradical hidrocarburo, respectivamente, e independientemente está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S.

5 Preferiblemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) es independientemente un alquilo de (C₁-C₄₀), cicloalquilo de (C₃-C₄₀), cicloalquilo de (C₃-C₂₀)-alquilenos de (C₁-C₂₀), arilo de (C₆-C₄₀), o arilo de (C₆-C₂₀)-alquilenos de (C₁-C₂₀). Más preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) anteriormente mencionados tiene independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)), y aún más preferiblemente un máximo de 12 átomos de carbono.

10 Las expresiones "alquilo de (C₁-C₄₀)" y "alquilo de (C₁-C₁₈)" significan un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado de 1 a 40 átomos de carbono o de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilo de (C₁-C₄₀) no sustituido son alquilo de (C₁-C₂₀) no sustituido; alquilo de (C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo de (C₁-C₅) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de alquilo de (C₁-C₄₀) sustituido son alquilo de (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo de (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo de (C₄₅). El alquilo de (C₄₅) es, por ejemplo, un alquilo de (C₂₇-C₄₀) sustituido por un R^S, que es un alquilo de (C₁₈-C₅), respectivamente.

15 Preferiblemente, cada alquilo de (C₁-C₅) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

20 La expresión "arilo de (C₆-C₄₀)" significa un radical hidrocarburo aromático mono-, bi- o tricíclico, sustituido o no sustituido (por uno o más R^S), de 6 a 40 átomos de carbono, de los cuales al menos 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde el anillo 1 es aromático y los anillos 2 o 3 están independientemente condensados o no condensados y al menos uno de los 2 o 3 anillos es aromático. Ejemplos de arilo de (C₆-C₄₀) no sustituido son arilo de (C₆-C₂₀) no sustituido; arilo de (C₆-C₁₈) no sustituido; alquilo de 2-alquilo de (C₁-C₅)-fenilo; 2,4-bis-alquilo de (C₁-C₅)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Ejemplos de arilo de (C₆-C₄₀) sustituido son arilo de (C₆-C₂₀) sustituido; arilo de (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis[alquilo de (C₂₀)]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

25

La expresión "cicloalquilo de (C₃-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (por ej., alquilo de (C₃-C₁₂)) se definen de manera análoga. Ejemplos de cicloalquilo de (C₃-C₄₀) no sustituido son cicloalquilo de (C₃-C₂₀) no sustituido, cicloalquilo de (C₃-C₁₀) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo y ciclodecilo. Ejemplos de cicloalquilo de (C₃-C₄₀) sustituido son cicloalquilo de (C₃-C₂₀) sustituido, cicloalquilo de (C₃-C₁₀) sustituido, ciclopentan-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

30

Ejemplos de hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) son arilenos de (C₆-C₄₀), cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) y alquilenos de (C₁-C₄₀) (por ej., alquilenos de (C₁-C₂₀)) sustituidos o no sustituidos. En algunas realizaciones, los dirradicales están en un mismo átomo de carbono (por ej., -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están separados por uno, dos o más átomos de carbono intermedios (p. ej., los respectivos 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, etc.). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4- o un alfa,omega-dirradical y más preferiblemente un 1,2-dirradical. El alfa,omega-dirradical es un dirradical que tiene el espaciado máximo en la cadena principal de átomos de carbono entre los átomos de carbono de los radicales. Lo más preferido es una versión 1,2-dirradical, 1,3-dirradical o 1,4-dirradical de arileno de (C₆-C₁₈), cicloalquilenos de (C₃-C₂₀) o alquilenos de (C₂-C₂₀).

35

40

La expresión "alquilenos de (C₁-C₄₀)" significa un dirradical saturado de cadena lineal o ramificada (es decir, los radicales no están en los átomos del anillo) de 1 a 40 átomos de carbono que está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilenos de (C₁-C₄₀) no sustituido son alquilenos de (C₁-C₂₀) no sustituido, que incluye alquilenos de 1,2-(C₂-C₁₀); alquilenos de 1,3-(C₃-C₁₀); alquilenos de 1,4-(C₄-C₁₀); -CH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂CHCH₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈- y -(CH₂)₄C(H)(CH₃)-. Ejemplos de alquilenos de (C₁-C₄₀) sustituido son alquilenos de (C₁-C₂₀) sustituido, -CF₂-, -C(O)- y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un normal-1,20-eicosileno 6,6-dimetil sustituido). Dado que, como se mencionó anteriormente, dos R^S pueden tomarse juntos para formar un alquilenos de (C₁-C₁₈), ejemplos de alquilenos de (C₁-C₄₀) también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1] heptano, y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.

45

50 La expresión "cicloalquilenos de (C₃-C₄₀)" significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales están en átomos del anillo) de 3 a 40 átomos de carbono que está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) son 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno y 1,2-ciclohexileno. Ejemplos de cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) sustituido son 2-oxo-1,3-ciclopropileno y 1,2-dimetil-1,2-ciclohexileno.

55 La expresión "heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" significa un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀)" significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, y cada radical heterohidrocarbonado tiene independientemente uno o más heteroátomos O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), donde cada R^C es independientemente hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido o está ausente (por ej., ausente cuando N comprende -N= o N sustituido con tri-carbono). El radical heterohidrocarbonado y cada uno de los

radicales heterohidrocarbonados está independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferiblemente está en un átomo de carbono cuando se une a un heteroátomo en la fórmula (II) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilen. Cada uno de heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) y heterohidrocarbilen de (C₁-C₄₀) está independientemente sustituido o no sustituido (por uno o más R^S), aromáticos o no aromáticos, saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada, cíclicos (incluidos mono y policíclicos, policíclicos condensados y no condensados) o acíclicos, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada uno es respectivamente igual o diferente de otro.

Preferiblemente, el heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) independientemente es heteroalquilo de (C₁-C₄₀), hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-O-, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-S-, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-S(O)-, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-Ge(R^C)₂-, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-N(R^N)-, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-P(R^P)-, heterocicloalquilo de (C₂-C₄₀), heterocicloalquilo de (C₂-C₁₉)-alquilen de (C₁-C₂₀), cicloalquilo de (C₃-C₂₀)-heteroalquilen de (C₁-C₁₉), heterocicloalquilo de (C₂-C₁₉)-heteroalquilen de (C₁-C₂₀), heteroarilo de (C₁-C₄₀), heteroarilo de (C₁-C₁₉)-alquilen de (C₁-C₂₀), arilo de (C₆-C₂₀)-heteroalquilen de (C₁-C₁₉) o heteroarilo de (C₁-C₁₉)-heteroalquilen de (C₁-C₂₀), sustituidos o no sustituidos. La expresión "heteroarilo de (C₄-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado heteroaromático mono-, bi- o tricíclico de 1 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 4 heteroátomos, sustituido o no sustituido (por uno o más R^S), y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en donde los anillos 2 o 3 están independientemente condensados o no condensados y al menos uno de los anillos 2 o 3 es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (p. ej., heteroarilo de (C₄-C₁₂)) se definen de manera análoga. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene de 1 a 4 átomos de carbono y de 4 a 1 heteroátomos, respectivamente, siendo cada heteroátomo O, S, N o P, y preferiblemente O, S o N. Ejemplos de hidrocarburo heteroaromático de anillo de 5 miembros son los radicales pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 4 o 5 átomos de carbono y 2 o 1 heteroátomos, siendo los heteroátomos N o P, y preferiblemente N. Ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillos de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarburo heteroaromático bicíclico es preferiblemente un sistema de anillo condensados 5,6 o 6,6. Ejemplos del radical hidrocarburo heteroaromático bicíclico con sistema de anillos condensados 5,6 son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Ejemplos del radical hidrocarburo heteroaromático bicíclico con sistema de anillos condensados 6,6 son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico es preferiblemente un sistema de anillos condensados 5,6,5, 5,6,6, 6,5,6 o 6,6,6. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 5,6,5 es 1,7-dihidropirrol[3,2-*f*] indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 5,6,6 es 1*H*-benzo[*f*]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 6,5,6 es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 6,6,6 es acridin-9-ilo.

En algunas realizaciones el heteroarilo de (C₄-C₄₀) es carbazolilo 2,7-disustituido o carbazolilo 3,6-disustituido, más preferiblemente en el que cada R^S independientemente es fenilo, metilo, etilo, isopropilo o butilo terciario, aún más preferiblemente 2,7-di(butilo terciario)-carbazolilo, 3,6-di(butilo terciario)-carbazolilo, 2,7-di(octilo terciario)carbazolilo, 3,6-di(octilo terciario)carbazolilo, 2,7-difenilcarbazolilo, 3,6-difenilcarbazolilo, 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)carbazolilo o 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo.

Los grupos heteroalquilo y heteroalquilen antes mencionados son radicales o dirradicales saturados de cadena lineal o ramificada, respectivamente, que contienen (C₁-C₄₀) átomos de carbono, o menos átomos de carbono según sea el caso, y uno o más de los heteroátomos Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O) y S(O)₂ como se definieron anteriormente, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquilen está independientemente sin sustituir o sustituido con uno o más R^S.

Ejemplos de heterocicloalquilo de (C₂-C₄₀) no sustituido son heterocicloalquilo (C₂-C₂₀) no sustituido, heterocicloalquilo de (C₂-C₁₀) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxano -2-ilo, hexahidrozepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

La expresión "átomo de halógeno" significa un átomo de flúor (F), un átomo de cloro (Cl), un átomo de bromo (Br) o un átomo de yodo (I). Preferiblemente, cada átomo de halógeno es independientemente el radical Br, F o Cl, y más preferiblemente el radical F o Cl. El término "haluro" significa anión fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), o yoduro (I⁻).

A menos que se indique lo contrario, en el presente documento el término "heteroátomo" significa O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), donde cada R^C es independientemente hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido o está ausente (ausente cuando N comprende -N=). Preferiblemente, en el compuesto o complejo de la invención no hay ningún átomo de germanio (Ge).

Preferiblemente, en el complejo metal-ligando de Fórmula (II) no hay ningún enlace O-O, S-S u O-S, distinto de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂. Más preferiblemente, en el complejo metal-ligando de Fórmula (II) no hay ningún enlace O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S, distinto de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂.

El término "saturado" significa que carecen de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en los grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido por uno o más sustituyentes R^S , en los sustituyentes R^S pueden opcionalmente estar presentes o no uno o más enlaces dobles y/o triples. El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, sin incluir ninguno de tales dobles enlaces que pueden estar presentes en los sustituyentes R^S , si los hay, o en anillos (hetero)aromáticos, si los hay.

M es titanio, circonio o hafnio. En una realización, M es circonio o hafnio y en otra realización M es hafnio. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4. En algunas realizaciones, n es 0, 1, 2 o 3. Cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico. X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de Fórmula (II) sea, en general, neutro. En algunas realizaciones, cada X es independientemente el ligando monodentado. En una realización, cuando hay dos o más ligandos monodentados X, cada X es el mismo. En algunas realizaciones, el ligando monodentado es el ligando monoaniónico. El ligando monoaniónico tiene un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico puede ser independientemente hidruro, carbanión de hidrocarbilo de (C_1-C_{40}), carbanión de heterohidrocarbilo de (C_1-C_{40}), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, sulfato, $HC(O)O^-$, hidrocarbilo de (C_1-C_{40})- $C(O)O^-$, $HC(O)N(H)^-$, hidrocarbilo de (C_1-C_{40}) $C(O)N(H)^-$, hidrocarbilo de (C_1-C_{40}) $C(O)N$ (hidrocarbilo de (C_1-C_{20}))), $R^K R^L B^-$, $R^K R^L N^-$, $R^K O^-$, $R^K S^-$, $R^K R^L P^-$ o $R^M R^K R^L Si^-$, donde cada R^K , R^L y R^M independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo de (C_1-C_{40}) o heterohidrocarbilo de (C_1-C_{40}) o R^K y R^L se toman juntos para formar un hidrocarbilo de (C_2-C_{40}) o heterohidrocarbilo de (C_1-C_{40}) y R^M es como se definió anteriormente.

En algunas realizaciones, al menos un ligando monodentado de X es independientemente el ligando neutro. En una realización, el ligando neutro es un grupo neutro tipo base de Lewis que es $R^X NR^K R^L$, $R^K O^L$, $R^K SR^L$, o $R^X PR^K R^L$, donde cada R^K es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo de (C_1-C_{40}), [hidrocarbilo de (C_1-C_{10})] $_3Si$, [hidrocarbilo de (C_1-C_{10})] $_3Si$ -hidrocarbilo de (C_1-C_{10}) o heterohidrocarbilo de (C_1-C_{40}) y cada R^K y R^L independientemente es como se definió anteriormente.

En algunas realizaciones, cada X es un ligando monodentado que independientemente es un átomo de halógeno, un hidrocarbilo de (C_1-C_{20}) no sustituido, un hidrocarbilo de (C_1-C_{20}) $C(O)O^-$ no sustituido, o $R^K R^L N^-$, en donde cada uno de R^K y R^L independientemente es un hidrocarbilo de (C_1-C_{20}) no sustituido. En algunas realizaciones, cada ligando monodentado X es un átomo de cloro, un hidrocarbilo de (C_1-C_{10}) (por ej., alquilo o bencilo de (C_1-C_6)), hidrocarbilo de (C_1-C_{10}) $C(O)O^-$ no sustituido, o $R^K R^L N^-$ donde cada uno de R^K y R^L independientemente es un hidrocarbilo de (C_1-C_{10}) no sustituido.

En algunas realizaciones hay al menos dos X y los dos X se toman juntos para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. En una realización, el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula $(R^D)_2C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)_2$, donde cada R^D independientemente es H, sin sustituir (C_1-C_6)alquilo, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando monoaniónico-mono (base de Lewis). El ligando monoaniónico-mono(base de Lewis) puede ser un 1,3-dionato de fórmula $(D): R^E-C(O^-)=CH-C(=O)-R^E$ (D), en donde cada R^E independientemente es H, alquilo de (C_1-C_6) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando dianiónico. El ligando dianiónico tiene un estado de oxidación formal neto de -2. En una realización, cada ligando dianiónico es independientemente carbonato, oxalato (es decir, $O_2CC(O)O^-$), un dicarbanión de hidrocarbilo de (C_2-C_{40}), un dicarbanión de heterohidrocarbilo de (C_1-C_{40}), fosfato o sulfato.

Como se mencionó anteriormente, el número y la carga (neutra, monoaniónica, dianiónica) de X se seleccionan dependiendo del estado de oxidación formal de M de manera que el complejo metal-ligando de Fórmula (II) sea, en general, neutro.

En algunas realizaciones, cada X es igual, en donde cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; o cloro. En algunas formas de realización n es 2 y cada X es igual.

En algunas realizaciones, al menos dos X son diferentes. En algunas realizaciones, n es 2 y cada X es uno diferente de metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; y cloro.

El número entero n indica el número de X. En una realización, n es 2 o 3 y al menos dos X son independientemente ligandos monoaniónicos monodentados y un tercer X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones, n es 2 en dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es 2,2-dimetil-2-silapropano-1,3-diilo o 1,3-butadieno.

En algunas realizaciones, cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo de (C_1-C_{40}) o P-hidrocarbilo de (C_1-C_{40}). En algunas realizaciones, cada Z es diferente. En algunas realizaciones, un Z es O y un Z es NCH_3 . En algunas realizaciones, un Z es O y un Z es S. En algunas realizaciones, un Z es S y un Z es N-hidrocarbilo de (C_1-C_{40}) (por ej., NCH_3). En algunas realizaciones, cada Z es igual. En algunas realizaciones, cada Z es O. En algunas realizaciones, cada Z es S. En algunas realizaciones, cada Z es N-hidrocarbilo de (C_1-C_{40}) (por ej., NCH_3). En algunas realizaciones,

al menos uno, y en algunas realizaciones cada Z, es P-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) (por ej., PCH₃).

En algunas realizaciones, L es hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenos (3 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H), en donde el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazante de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (II) (a los que está unido L) y el heterohidrocarbilenos (de 3 a 40, en donde dicho átomo no es H) tiene una porción que comprende una cadena enlazante de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (II), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena enlazante de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenos (3 a 40 átomos, en el que dicho átomo no es H) es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente C(R^C)₂, O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), donde independientemente cada R^C es un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀), cada R^P es un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀); y cada R^N es un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) o está ausente. En algunas realizaciones, L es el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀). Preferiblemente, la porción mencionada anteriormente que comprende una cadena principal enlazante de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono del hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) de L comprende de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente una cadena enlazante de 3 átomos de carbono o 4 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (II) a los que L está unido. En algunas realizaciones, L comprende la cadena enlazante de 3 átomos de carbono (por ej., L es -CH₂CH₂CH₂-; -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-; -CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)-; -CH₂C(CH₃)₂CH₂-; 1,3-ciclopentano-diilo; o 1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones, L comprende la cadena enlazante de 4 átomos de carbono (por ej., L es -CH₂CH₂CH₂CH₂-; -CH₂C(CH₃)₂C(CH₃)₂CH₂-; 1,2-bis(metilen)ciclohexano; o 2,3-bis(metilen)-biciclo[2.2.2]octano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena enlazante de 5 átomos de carbono (por ej., L es -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o 1,3-bis(metilen)ciclohexano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena enlazante de 6 átomos de carbono (por ej., L es -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o 1,2-bis(etileno)ciclohexano).

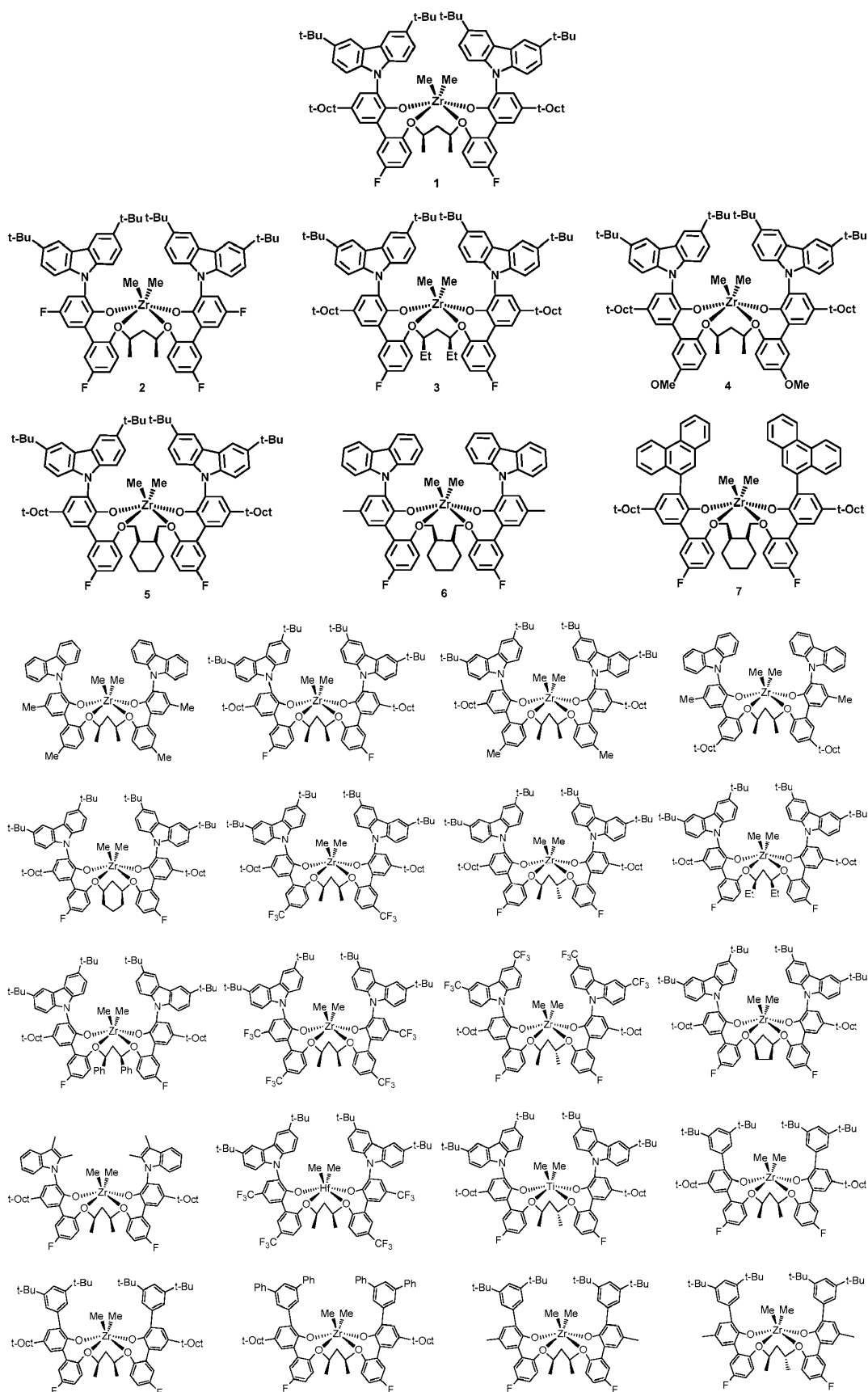
En algunas realizaciones, L es el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) y el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) de L es un hidrocarbilenos de (C₃-C₁₂), y más preferiblemente un hidrocarbilenos de (C₃-C₈). En algunas realizaciones el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) es un alquilenos de (C₃-C₄₀) no sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) es un alquilenos de (C₃-C₄₀) no sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) es un cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) no sustituido, un cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) sustituido, en donde cada sustituyente es independientemente R^S, en donde preferiblemente el R^S es independientemente alquilo de (C₁-C₄).

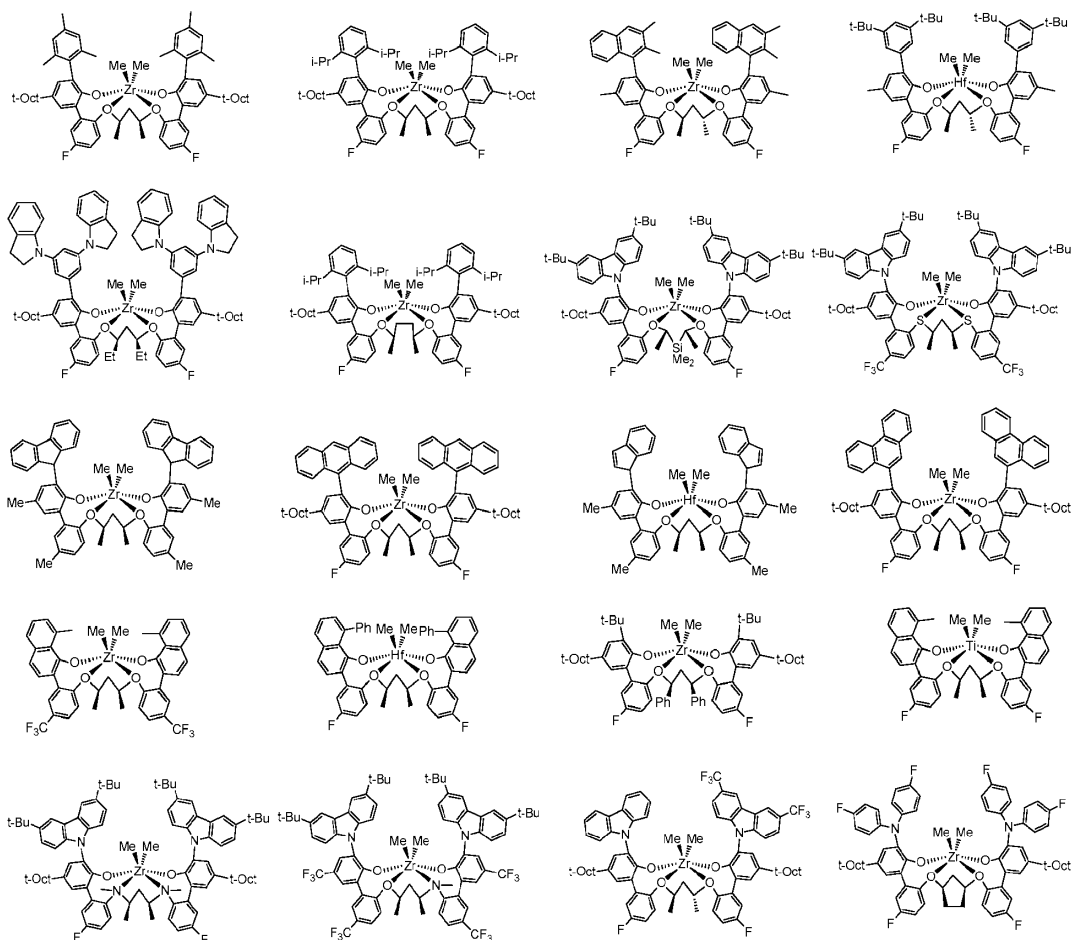
En algunas realizaciones, L es el alquilenos de (C₃-C₄₀) no sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es un alquilenos de (C₃-C₄₀) acíclico no sustituido, y aún más preferiblemente el alquilenos de (C₂-C₄₀) acíclico no sustituido es -CH₂CH₂CH₂-, cis-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-, trans-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, o -CH₂C(CH₃)₂C(CH₃)₂CH₂-. En algunas realizaciones, L es trans-1,2-bis(metilen)ciclopentano, cis-1,2-bis(metilen)ciclopentano, trans-1,2-bis(metilen)ciclohexano o cis-1,2-bis(metilen)ciclohexano. En algunas realizaciones el alquilenos de (C₁-C₄₀) sustituido con alquilenos de (C₁-C₄₀) es exo-2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano o exo-2,3-bis(metilen)-7,7-dimetilbiciclo[2.2.1]heptano. En algunas realizaciones, L es el cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) no sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es cis-1,3-ciclopentano-diilo o cis-1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones, L es el cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) sustituido, y más preferiblemente L es un cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) sustituido con alquilenos de (C₁-C₄₀), y en algunas otras realizaciones, L es el cicloalquilenos de (C₃-C₄₀) sustituido con alquilenos de (C₁-C₄₀) que es exo-biciclo[2.2.2]octan-2,3-diilo.

En algunas realizaciones, L es el heterohidrocarbilenos (de 3 a 40 átomos). En algunas realizaciones, la porción antes mencionada que comprende una cadena enlazante de 3 átomos a 6 átomos del heterohidrocarbilenos (de 3 a 40 átomos) de L comprende una cadena enlazante de 3 a 5 átomos, y en algunas otras realizaciones una cadena enlazante de 3 o 4 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (II) a los que L está unido. En algunas realizaciones, L comprende la cadena enlazante de 3 átomos (por ej., L es -CH₂CH₂CH(OCH₃)-, -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, o -CH₂Ge(CH₃)₂CH₂-).

El "CH₂Si(CH₃)₂CH₂-" se puede denominar en el presente documento como un 1,3-dirradical de 2,2-dimetil-2-silapropano. En algunas realizaciones, L comprende la cadena enlazante de 4 átomos (por ej., L es -CH₂CH₂OCH₂- o -CH₂P(CH₃)CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, L comprende la cadena enlazante de 5 átomos (por ej., L es -CH₂CH₂OCH₂CH₂- o -CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, L comprende la cadena enlazante de 6 átomos (por ej., L es -CH₂CH₂C(OCH₃)₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂S(O)₂CH₂CH₂-, o -CH₂CH₂S(O)CH₂CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, cada uno de los 3 a 6 átomos de la cadena enlazante de 3 átomos a 6 átomos es un átomo de carbono. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el C(R^C)₂. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el Si(R^C)₂. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el O. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el N(R^N). En algunas realizaciones, no hay enlaces O-O, S-S u O-S, distintos de los enlaces O-S en el grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en -Z-L-Z-. En algunas otras realizaciones, no hay ningún enlace O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S, distinto de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en -Z-L-Z-. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenos (3 a 40 átomos) es un heterohidrocarbilenos (de 3 a 11 átomos, excluyendo H), y en algunas otras realizaciones un heterohidrocarbilenos (de 3 a 7 átomos). En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenos (de 3 a 7 átomos) de L es -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, o CH₂Si(CH₃)₂CH₂CH₂-. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenos de (C₁-C₇) de L es -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, -CH₂Si(CH₂CH₃)₂CH₂-, -CH₂Si(isopropil)₂CH₂-, -CH₂Si(tetrametilen)CH₂-, o -CH₂Si(pentametilen)CH₂-. -CH₂Si(tetrametilen)CH₂- se denomina 1-silaciclopentan-1,1-dimetileno. CH₂Si(pentametilen)CH₂- se denomina 1-silaciclohexan-1,1-dimetileno.

En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de Fórmula (II) es un complejo metal-ligando de cualquiera de las siguientes fórmulas:





5

Componente cocatalizador

El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (II) se vuelve catalíticamente activo poniéndolo en contacto con, o combinándolo con, el cocatalizador activador o usando una técnica de activación tales como las que se conocen en la técnica para su uso con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en el presente documento incluyen ácidos de Lewis neutros; y compuestos formadores de iones no poliméricos, no coordinantes (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. Las especies de aluminio tratadas de la invención se pueden usar como cocatalizadores activadores en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, los compuestos ejemplares son compuestos de tri(hidrocarbilo)boro. En algunas otras realizaciones, los compuestos ejemplares son compuestos de tri(arilo de (C₆-C₁₈))boro y derivados halogenados (incluidos los perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos ejemplares son tris(fenil fluorosustituido)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador activador es un borato de tris(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)) (por ej., tetrafluoroborato de tritilo) o un tetra(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))borano de tri(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))amonio (por ej., tetraquis(pentafluorofenil)borano de bis(octadecil)metilamonio). Como se usa en este documento, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₂N(H)²⁺, o hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)N(H)³⁺, en donde cada hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) puede ser igual o diferente.

Ejemplos de combinaciones de cocatalizadores activadores tipo ácido de Lewis neutro incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquilo de (C₁-C₄))aluminio y un compuesto tipo tri(arilo de (C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones ejemplares son combinaciones de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico tratado, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico tratado. En realizaciones ejemplares las proporciones de números de moles de (complejo metal-ligando):(cocatalizador) [por ej., (complejo metal del Grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenil)borano)] son de 1:1 a 1:10, en otras realizaciones ejemplares son de 1:1 a 1:100.

Muchos cocatalizadores activadores y técnicas de activación se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos metal-ligando en los siguientes documentos USPN: US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US

5.919.983; US 6.696.379; y US 7.163.907. Ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en el documento US 5.296.433. Ejemplos de sales ácidos de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en los documentos US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5.321.106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5.350.723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5.625.087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en el documento US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte del documento US 6.515.155 B1 comenzando en la columna 50, en la línea 39, y pasando por la columna 56, en la línea 55, sólo la parte del cual se incorpora en este documento como referencia.

En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (II) puede activarse para formar una composición de catalizador activo mediante combinación con uno o más cocatalizadores tales como un cocatalizador formador de catión, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para su uso incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano modificado tratado con BHT (BHT-MMAO)bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil, tetraquis (pentafluorofenil)borato(1-) amina y cualquier combinación de los mismos.

La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de Fórmula (II) al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores activadores es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:1, en algunas otras realizaciones, al menos 1:10; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano tratado solo como cocatalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano tratado que se emplean es al menos 10 veces el número de moles del complejo metal-ligando de Fórmula (II). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador activador, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de Fórmula (II) es de 0,5:1 a 10:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 6:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 5:1.

Composiciones de poliolefinas

La composición de poliolefinas, no de acuerdo con la presente invención, comprende el producto de reacción de uno o más monómeros olefínicos con un catalizador de polimerización bifenilfenólico en condiciones de polimerización y en presencia de uno o más eliminadores tratados basados en aluminio, en donde la composición de poliolefinas comprende menos que 50% del contenido de oligómeros de una composición de poliolefinas producida en un procedimiento de polimerización de olefinas en presencia de un eliminador sin tratar basado en aluminio. Todos los valores y subintervalos individuales de menos que 50% se incluyen y se describen en este documento; por ej., el contenido de oligómeros puede ser desde un límite inferior de 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 o 40% hasta un límite superior de 20, 25, 30, 35, 40 o 45%.

La composición de poliolefinas, no según la presente invención, puede ser, por ejemplo, un polímero basado en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas. Tales polímeros basados en etileno pueden tener una densidad en el intervalo de 0,860 a 0,973 g/cm³. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,860 a 0,973 g/cm³ se incluyen en este documento y se describen en este documento; por ej., la densidad puede ser de un límite inferior de 0,860, 0,880, 0,885, 0,900, 0,905, 0,910, 0,915 o 0,920 g/cm³ hasta un límite superior de 0,973, 0,963, 0,960, 0,955, 0,950, 0,925, 0,920, 0,915, 0,910 o 0,905 g/cm³.

En una realización, tales polímeros basados en etileno pueden tener una frecuencia de ramificaciones de cadena larga en el intervalo de 0,0 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono. En una realización, tales polímeros basados en etileno pueden tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida según el método convencional de GPC) en el intervalo de mayor o igual que 2,0. Todos los valores y subintervalos individuales mayores o iguales que 2 se incluyen y se describen en el presente documento; por ej., el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2 a 10; o como alternativa, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2 a 5.

En una realización, tales polímeros basados en etileno pueden tener un peso molecular (M_w) en el intervalo de igual o superior a 20.000 g/mol, por ej., en el intervalo de 20.000 a 350.000 g/mol.

En una realización, tales polímeros basados en etileno pueden tener un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 200 g/10 minutos. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 a 200 g/10 minutos se incluyen y se describen en este documento; por ejemplo, el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,8, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 o 150 g/10 minutos, hasta un límite superior de 0,9, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 150 o 200 g/10 minutos.

En una realización, tales polímeros basados en etileno pueden tener una relación de índices de fluidez de la masa fundida (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 30. Todos los valores y subintervalos individuales de 5 a 30 se incluyen y se describen en este documento; por ej., la relación de índices de fluidez de la masa fundida (I_{10}/I_2) puede ser desde un límite inferior de 5, 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20 o 25 hasta un límite superior de 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 o 30.

- 5 En una realización, tales polímeros basados en etileno pueden tener una relación de viscosidad de corte cero (ZSVR) en el intervalo de igual o superior a 1,0; por ejemplo, de 1,0 a 10,0; o como alternativa, de 1,0 a 8,0; o como alternativa, de 1,0 a 7,0; o como alternativa, de 1,0 a 5,0; o como alternativa, de 1,0 a 4,0; o como alternativa, de 1,0 a 3,0; o alternativamente, de 1,0 a 2,0.

- 10 En una realización, los polímeros basados en etileno pueden comprender además al menos 0,01 partes en peso de residuos metálicos y/o residuos de óxidos metálicos que quedan del catalizador de polimerización bifenilfenólico por un millón de partes de los polímeros basados en etileno. Los residuos metálicos y/o residuos de óxidos metálicos del catalizador de polimerización bifenilfenólico que quedan en los polímeros basados en etileno pueden medirse por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra con estándares de referencia.

- 15 Los polímeros basados en etileno pueden comprender menos que 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefinas. Todos los valores y subintervalos individuales de menos que 18 por ciento en peso se incluyen en este documento y se describen en este documento; por ejemplo, los polímeros basados en etileno pueden comprender menos que 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefinas; o como alternativa, menos que 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefinas; o como alternativa, de 1 a 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefinas; o como alternativa, de 1 a 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefinas.

- 20 Los comonómeros α -olefinas normalmente no tienen más que 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros α -olefinas pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros α -olefinas incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros α -olefinas se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

- 25 Los polímeros basados en etileno pueden comprender al menos 80 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores y subintervalos individuales de al menos el 80 por ciento en peso se incluyen y se describen en este documento; por ejemplo, los polímeros basados en etileno pueden comprender al menos 82 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, al menos 90 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de 80 a 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de 90 a 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

Procedimiento de polimerización

- 35 Puede emplearse cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir una composición de poliolefinas como se describe en este documento. Tales procedimientos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, un procedimiento de polimerización en solución, un procedimiento de polimerización de formación de partículas (tal como polimerización en fase gaseosa y polimerización en suspensión) y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, p. ej., reactores tipo bucle, reactores isotérmicos, reactores de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos.

En una realización, la composición de poliolefinas se puede producir, por ej., mediante un procedimiento de polimerización en fase de solución usando uno o más reactores tipo bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

- 45 En general, el procedimiento de polimerización en fase de solución se produce en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores tipo bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura en el intervalo de 120 a 300°C; por ej., de 140 a 190°C, ya presiones en el intervalo de 2,07 a 10,34 MPa (300 a 1500 psi); por ej., de 2,76 a 5,17 MPa (400 a 750 psi). El tiempo de residencia en el procedimiento de polimerización en fase de solución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ej., de 10 a 20 minutos. Se alimentan continuamente a uno o más reactores etileno, uno o más disolventes, uno o más catalizadores de polimerización bifenilfenólicos, uno o más eliminadores tratados basados en aluminio, opcionalmente uno o más cocatalizadores y opcionalmente uno o más comonómeros. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ej., tales disolventes están disponibles comercialmente con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del polímero basado en etileno y disolvente se retira luego del reactor y se aísla el polímero basado en etileno. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de vapor y líquido, y luego se recicla de nuevo al sistema de polimerización.

En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir mediante polimerización en solución en un sistema

de reactor único, por ej., un sistema de reactor tipo bucle doble, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más catalizadores de polimerización bifenilfenólicos, opcionalmente uno o más de otros catalizadores, uno o más eliminadores basados en aluminio tratados como se describe en este documento, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir mediante polimerización en solución en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor tipo bucle dual, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más catalizadores de polimerización bifenilfenólicos, opcionalmente uno o más de otros catalizadores, uno o más eliminadores basados en aluminio tratados como se describe en este documento, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. Los eliminadores tratados basados en aluminio como se describen en el presente documento se pueden usar en el primer reactor y/o en el segundo reactor. En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir mediante polimerización en solución en un sistema de reactor tipo bucle dual, por ejemplo, un sistema de reactor tipo bucle dual, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en ambos reactores en presencia de los eliminadores tratados basados en aluminio como se describe en este documento.

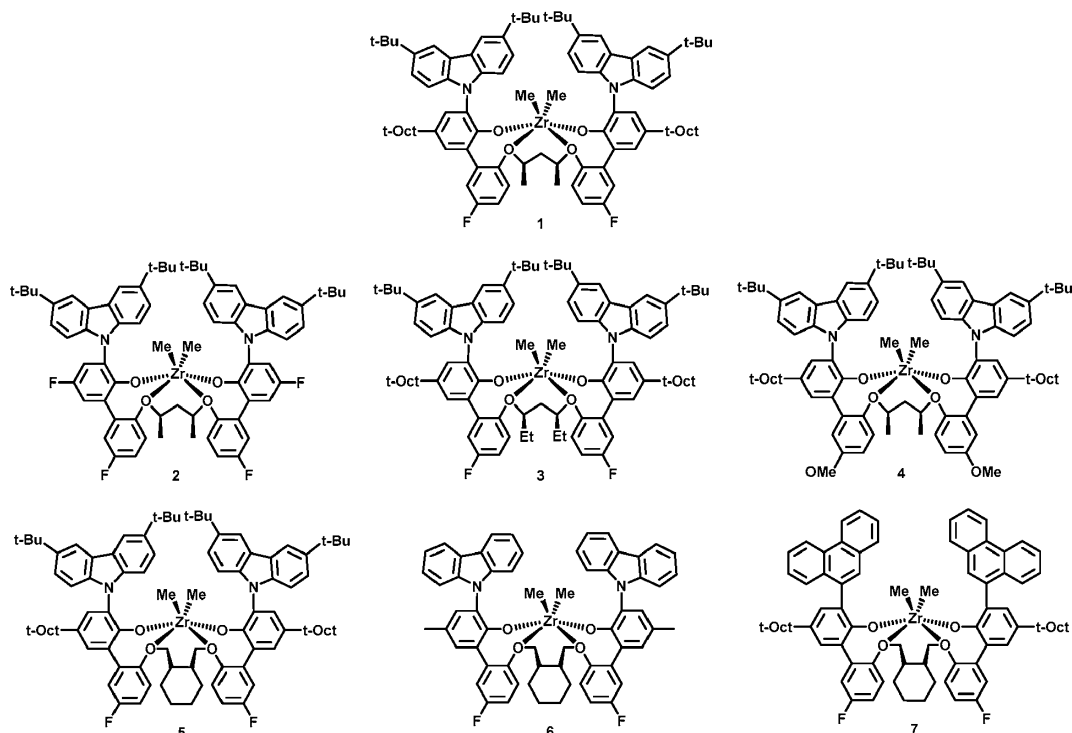
El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (II) puede activarse para formar una composición de catalizador activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, como se describió anteriormente.

Los polímeros basados en etileno pueden comprender además uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores UV y combinaciones de los mismos. Los polímeros basados en etileno descritos pueden contener cualquier cantidad de aditivos. Los polímeros basados en etileno pueden comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento del peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de los polímeros basados en etileno y el uno o más aditivos. Los polímeros basados en etileno pueden comprender además cargas, que pueden incluir, pero no se limitan a, cargas orgánicas o inorgánicas. Tales cargas, p. ej., carbonato de calcio, talco, $Mg(OH)_2$, puede estar presente en valores de aproximadamente 0 a aproximadamente 20, basados en el peso de los polímeros basados en etileno de la invención y uno o más aditivos y/o cargas. Los polímeros basados en etileno se pueden mezclar además con uno o más polímeros para formar una combinación.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que el uso de eliminadores tratados basados en aluminio modificados como se describió anteriormente, p. ej., eliminadores basados en Al modificados con hidroxitolueno butilado (BHT), con catalizadores de olefinas de base bifenilfenólica suprimen sustancialmente la oligomerización.

Para los diversos ejemplos de polimerización se utilizó la siguiente lista de complejos catalizadores de metal-ligando .



Catalizadores

Preparación general de eliminadores de la invención

Se disuelve una especie de alquilaluminio o aluminoxano adecuada en un disolvente tipo hidrocarburo bajo una atmósfera de gas inerte y opcionalmente se enfría, calienta o se deja a temperatura ambiente. A la solución agitada resultante se le añade un compuesto descrito por la Fórmula I. Esta mezcla se deja agitar a la temperatura deseada durante 1-24 horas, momento en el que está lista para su uso en el procedimiento de polimerización.

Preparación de realizaciones inventivas específicas

((BHT)₂AlEt): Se disolvió trietilaluminio (1,71 mL, 12,5 mmol, 1,0 equiv.) en metilciclohexano (50 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno y se enfrió a -30°C. La solución se retiró del congelador y, con agitación vigorosa, se añadió lentamente BHT (5,51 g, 25,0 mmol, 2,0 equiv.). La solución se agitó durante 2 horas, tiempo durante el cual la solución se calentó gradualmente a temperatura ambiente. La solución resultante se utilizó directamente en el procedimiento de polimerización de etileno.

BHT-MMAO: Se disolvió MMAO-3A (4,83 g de una solución de Al al 7% en peso en heptano) en metilciclohexano hasta un volumen total de 50 mL bajo una atmósfera de nitrógeno y se enfrió a -30°C. La solución se sacó del congelador y, con agitación vigorosa, se añadió lentamente BHT (2,76 g, 12,5 mmol, 1,0 equiv., con respecto a Al). La solución se agitó durante 2 horas, tiempo durante el cual la solución se calentó gradualmente a temperatura ambiente. La solución resultante se utilizó directamente en el procedimiento de polimerización de etileno.

(IRG-TEA): Se disolvió trietilaluminio (6,24 mL, 45,7 mmol, 1,0 equiv.) En metilciclohexano (600 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno. La solución se agitó vigorosamente y el compuesto **8** (4,4',4''-((2,4,6-trimetilbenceno-1,3,5-triil)tris(metileno))tris(2,6-di-terc-butilfenol)) (70,80 g, 91,3 mmol, 2,0 equiv.) se añadió lentamente. La solución de color amarillo claro resultante se utilizó directamente en el procedimiento de polimerización de etileno.

Copolimerización de etileno/octeno en reactor discontinuo (Ejemplo 1)

Se cargó un reactor de autoclave agitado de 3,79 L (un galón) con aproximadamente 1,325 kg de disolvente tipo alcanos mixtos ISOPAR E y 1-octeno (250 g). Después, el reactor se calentó a 175°C y se cargó con una cantidad de etileno (aproximadamente 110 g) para llevar la presión total a aproximadamente 2,95 MPa (450 psig). La alimentación de etileno se pasó a través de una columna de purificación adicional antes de entrar en el reactor. La composición de catalizador se preparó en una caja seca bajo atmósfera inerte mezclando el procatalizador deseado que comprende un complejo metal-ligando **1** y una mezcla de cocatalizador/eliminador (una mezcla de 1,2 equivalentes molares de [HNMe(C₁₈H₃₇)₂][B(C₆F₅)₄] y 50-500 equivalentes molares de los eliminadores indicados con disolvente adicional para dar un volumen total de aproximadamente 17 mL. A continuación, se inyectó rápidamente la mezcla de catalizador activado en el reactor. La presión y temperatura del reactor se mantuvieron constantes alimentando etileno durante la polimerización y enfriando el reactor según fuera necesario. Después de 10 minutos, se cortó la alimentación de etileno y la solución se transfirió a una caldera de resina purgada con nitrógeno. El polímero se secó completamente en un horno de vacío y el reactor se enjuagó completamente con ISOPAR E caliente entre operaciones de polimerización. Los resultados se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Rendimiento de polímero (gramos)	Cantidad de catalizador (μmol)	Eficiencia ($\text{g}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{Zr}}$)	Eliminador	Relación Al/Zr	Fracción de oligómeros (% en peso)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Densidad (g/cc)	M_w (g/mol)	MWD
Comparativo 1	24,2	0,55	482.329	MMAO	50	38,5	83,5	0,887	665.460	1,77
Inventivo 1	16,6	0,80	227.462	(BHT) $_2$ AlEt	50	<3	79,8	0,886	561.742	1,81
Inventivo 2	15,0	0,70	234.901	(BHT) $_2$ AlEt	100	<3	80,8	0,887	537.482	1,75
Inventivo 3	20,5	0,75	299.629	(BHT) $_2$ AlEt	200	<3	80,8	0,886	611.019	1,91
Inventivo 4	16,8	0,75	245.549	(BHT) $_2$ AlEt	500	<3	80,8	0,887	526.026	1,86
Comparativo 2	18,3	0,80	250.756	MMAO	50	12,0	79,1	0,887	568.133	1,83
Inventivo 5	15,8	1,00	173.200	BHT-MMAO	50	<3	77,6	0,885	623.184	1,88
Inventivo 6	14,8	0,90	180.264	BHT-MMAO	100	<3	77,3	0,885	577.260	1,91
Inventivo 7	16,1	0,90	196.098	BHT-MMAO	200	<3	78,8	0,887	614.182	1,85

Copolimerización de etileno/octeno en reactor discontinuo (Ejemplo 2)

Se cargó un reactor tipo autoclave agitado de aproximadamente 3,79 L (un galón) con aproximadamente 1,325 kg de disolvente tipo alcanos mixtos ISOPAR E y 1-octeno (250 g). A continuación, se calentó el reactor a 175°C y se cargó con hidrógeno (si se desea) seguido de una cantidad de etileno (110 g) para llevar la presión total a aproximadamente 2,95 MPa (450 psig). La alimentación de etileno se pasó a través de una columna de purificación adicional antes de entrar en el reactor. La composición de catalizador se preparó en una caja seca bajo atmósfera inerte mezclando el procatalizador indicado que comprende un complejo de metal-ligando que tiene una de las estructuras mostradas anteriormente (como se indica en la Tabla 2) y una mezcla de cocatalizador/eliminador (una mezcla de 1,2 equivalentes molares de $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y 50 equivalentes molares de los eliminadores indicados con disolvente adicional para dar un volumen total de aproximadamente 17 mL. A continuación, se inyectó rápidamente la mezcla de catalizador activado en el reactor. La presión y temperatura del reactor se mantuvieron constantes alimentando etileno durante la polimerización y enfriando el reactor según fuera necesario. Después de 10 minutos, se cortó la alimentación de etileno y la solución se transfirió a una caldera de resina purgada con nitrógeno. El polímero se secó completamente en un horno de vacío y el reactor se enjuagó completamente con ISOPAR E caliente entre operaciones de polimerización. Los resultados se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Catalizador	Rendimiento de polímero (gramos)	Cantidad de catalizador (μmol)	Efic. ($\text{g}_{\text{poli}}/\text{g}_{\text{Zr}}$)	Eliminador	Al/Zr	Fracción de oligómeros (% en peso)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Densidad (g/cc)	M_w (g/mol)	MWD
Comparativo 3	6	30,2	0,5	662,106	MMAO	50	14,0	75,5	0,8836	116.360	1,91
Inventivo 8	6	18	0,5	394,633	(BHT) $_2$ AlEt	50	<3	69,7	0,8804	118.035	1,91
Inventivo 9	6	18,5	0,5	405,595	BHT-MMAO	50	<3	71,1	0,8803	114.771	2,11
Comparativo 4	4	22,3	0,65	376,082	MMAO	50	14,0	90,0	0,8951	610.920	2,12
Inventivo 10	4	19	0,65	320,428	(BHT) $_2$ AlEt	50	<3	88,1	0,8915	736.857	1,95
Inventivo 11	4	19,4	0,65	327,174	BHT-MMAO	50	<3	88,7	0,8914	718.853	1,97
Comparativo 5	5	36,2	0,28	1.417,234	MMAO	50	56,0	71,6	0,8732	145.620	2,22
Inventivo 12	5	15,7	0,28	614,657	(BHT) $_2$ AlEt	50	<3	70,1	0,8801	131.403	2,24
Inventivo 13	5	21,3	0,28	833,897	BHT-MMAO	50	<3	70,7	0,8798	134.740	2,25
Comparativo 6	7	25,5	0,75	372,709	MMAO	50	13,0	81,0	0,8907	171.320	1,94
Inventivo 14	7	20,7	0,75	302,552	(BHT) $_2$ AlEt	50	<3	77,2	0,8867	169.264	1,92
Inventivo 15	7	20,1	0,75	293,782	BHT-MMAO	50	<3	78,7	0,8871	165.271	1,87
Comparativo 7	2	19,8	0,75	289,398	MMAO	50	49,0	77,9	0,8869	590.010	1,84
Inventivo 16	2	22,4	2,25	109,133	(BHT) $_2$ AlEt	50	<3	70,0	0,8807	498.884	1,94
Inventivo 17	2	23,3	1,75	145,952	BHT-MMAO	50	8,0	71,5	0,8805	513.850	1,89
Comparativo 8	3	38	1	416,557	MMAO	50	65,0	88,0	0,8941	1.193.767	2,09
Inventivo 18	3	12,3	1,25	107,866	BHT-TEA	50	<3	83,2	0,8883	783.049	2,10
Comparativo 9	1	22,7	0,60	414,730	MMAO	50	50,8	84,3	0,886	587.171	2,03
Inventivo 19	1	13,9	0,75	203,163	BHT-TEA	50	<3	81,4	0,888	496.315	2,69
Inventivo 20	1	15,8	1	173,200	BHT-MMAO	50	<3	77,6	0,8851	623.184	1,88

Copolimerización de etileno/octeno en reactor discontinuo (Ejemplo 3)

Se cargó un reactor tipo autoclave agitado de 3,79 L (un galón) con aproximadamente 1,325 kg de disolvente tipo alcanos mixtos ISOPAR E y 1-octeno (250 g). A continuación, se calentó el reactor a 175°C y se cargó con hidrógeno (si se desea) seguido de una cantidad de etileno (110 g) para llevar la presión total a aproximadamente 2,95 MPa (450 psig). La alimentación de etileno se pasó a través de una columna de purificación adicional antes de entrar en el reactor. La composición de catalizador se preparó en una caja seca bajo atmósfera inerte mezclando el procatalizador deseado que comprende un complejo de metal-ligando **1** y una mezcla de cocatalizador/eliminador (una mezcla de 1,2 equivalentes molares de $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y 50 equivalentes molares de los eliminadores indicados)) con disolvente adicional para dar un volumen total de aproximadamente 17 mL. Los eliminadores de la invención se prepararon mezclando aditivos de Fórmula I (estructuras mostradas a continuación) con las especies de alquilaluminio o aluminoxano indicadas. A continuación, se inyectó rápidamente la mezcla de catalizador activado en el reactor. La presión y temperatura del reactor se mantuvieron constantes alimentando etileno durante la polimerización y enfriando el reactor según fuera necesario. Después de 10 minutos, se cortó la alimentación de etileno y la solución se transfirió a una caldera de resina purgada con nitrógeno. El polímero se secó completamente en un horno de vacío y el reactor se enjuagó completamente con ISOPAR E caliente entre operaciones de polimerización. Los resultados se dan en la Tabla 3.

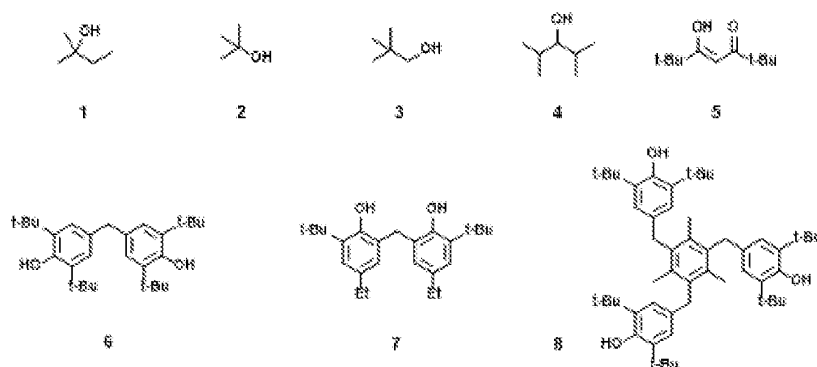
**Aditivos**

Tabla 3

	Rendimiento polim.	Cant. de catalizador	Efic.	Aditivo	Aluminio	Relación aditivo/Al	Al/Zr	Fracción de olig.	T _M	M _w	PDI
	(gramo)	(μmol)	(g _{poli.} /g _{zr.})			(mol/mol)	(mol/mol)	(% en peso)	(°C)	(g/mol)	
Comparativo 12	21,9	0,6	0,40	-	MMAO	-	50	31		598.760	1,84
Inventivo 24	26,5	5	0,06	1	AlEt ₃	1	50	<3		595.751	2,00
Inventivo 25	25,3	7,5	0,04	2	AlEt ₃	1	50	<3		593.466	1,97
Inventivo 26	15,1	2,5	0,07	3	AlEt ₃	1	50	<3		586.191	1,86
Inventivo 27	16,6	2,5	0,07	4	AlEt ₃	1	50	<3		570.679	1,92
Inventiva 28	17,1	2,5	0,07	4	AlEt ₃	2	50	<3		621.272	1,87
Inventivo 29	14,0	2	0,08	5	AlEt ₃	1	50	<3		552.138	1,83
Inventivo 30	10,8	2	0,06	5	AlMe ₃	1	50	<3		537.899	1,95
Inventiva 31	15,2	2,5	0,07	5	Al ⁱ Bu ₃	1	50	<3		552.715	1,95
Comparativo 13	21,6	0,6	0,39	-	MMAO	-	50	29		577.530	1,77
Inventiva 32	19,1	0,9	0,23	6	AlEt ₃	0,5	50	10		559.373	1,85
Inventivo 33	18,1	0,9	0,22	6	AlEt ₃	1	50	<3		553.273	1,89
Inventivo 34	16,0	0,9	0,19	6	AlEt ₃	2	50	<3		532.314	1,85
Inventiva 35	12,7	0,9	0,15	7	AlEt ₃	1	50	<3		549.630	1,88
Inventivo 36	16,7	1	0,18	7	AlMe ₃	1	50	<3		553.138	1,92
Comparativo 14	21,5	0,7	0,34	-	MMAO	-	50	42	80,9	678.227	1,79
Inventivo 37	17,0	0,7	0,27	8	AlEt ₃	0,33	50	9	77,3	581.966	1,88
Inventiva 38	15,4	0,85	0,20	8	AlEt ₃	0,67	50	<3	76,0	577.594	1,88
Inventivo 39	15,2	0,85	0,20	8	AlEt ₃	1	50	<3	74,4	578.133	1,85
Inventivo 40	15,3	0,85	0,20	8	AlEt ₃	2	50	<3	74,7	573.459	1,97
Inventivo 41	16,2	0,85	0,21	8	MMAO	0,33	50	6	76,2	586.497	1,86
Inventivo 42	18,2	0,85	0,23	8	MMAO	1	50	2	74,9	578.326	1,93
Inventivo 43	16,8	0,85	0,22	8	MMAO	2	50	3	74,7	567.895	1,87
Comparativo 15	23,6	0,7	0,37	-	MMAO	-	50	24	72,2	565.080	1,88
Inventivo 44	22,0	0,9	0,27	8	AlMe ₃	0,33	50	12	65,2	578.060	1,86
Inventivo 45	18,3	0,9	0,22	8	AlMe ₃	0,67	50	<3		546.510	1,91
Inventiva 46	18,4	0,9	0,22	8	AlMe ₃	1	50	<3		576.210	1,97
Inventivo 47	17,7	0,9	0,22	8	AlMe ₃	2	50	<3		542.510	1,91
Inventivo 48	21,8	0,9	0,27	8	Al ⁱ Bu ₃	0,33	50	12	72,1	561.010	1,94
Inventivo 49	18,4	0,9	0,22	8	Al ⁱ Bu ₃	0,67	50	11	72,8	544.530	1,98
Inventivo 50	20,3	1	0,22	8	Al ⁱ Bu ₃	1	50	6	72,6	536.280	1,89
Inventivo 51	20,3	1	0,22	8	Al ⁱ Bu ₃	2	50	<3	72,0	557.390	1,96

Copolimerización de etileno/octeno en reactor continuo (ejemplo 4)

Las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza con un intervalo de ebullición estrecho que está disponible comercialmente en SHELL con el nombre SBP 100/140) se purifican con tamices moleculares, antes de introducirlos en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra a 80 bar (1160 psig) y se reduce a aproximadamente 40 bar (580 psig); y se suministra como un grado de alta pureza y no se purifica más. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor se presuriza, mediante un compresor mecánico, por encima de la presión de reacción a 36,2 bar (525 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza, mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo, por encima de la presión de reacción a 36,2 bar (525 psig). Los componentes del catalizador individuales (procatalizador y cocatalizador) y el eliminador se diluyen manualmente en discontinuo con disolvente purificado (ISOPAR E) a las concentraciones especificadas de los componentes y se presurizan a 36,2 bar (525 psig). El cocatalizador es $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, disponible comercialmente de Boulder Scientific, y se usa en una relación molar de 1,2 con respecto al procatalizador. Todos los flujos de alimentación a la reacción se miden con caudalímetros máxicos y se controlan de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por computadora.

Las polimerizaciones continuas en solución se llevan a cabo en un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR) de 5 litros. El reactor tiene control independiente de todas las alimentaciones nuevas de disolvente, monómero, comonómero y componentes catalíticos. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor se controla a una temperatura de 25°C. La nueva alimentación de comonómero al reactor de polimerización se alimenta con la alimentación de disolvente. El cocatalizador se alimenta basándose en una relación molar especificada calculada (1,2 equivalentes molares) al componente procatalizador. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección nueva, las corrientes de alimentación se mezclan, con el contenido del reactor de polimerización en circulación, con elementos de mezcla estáticos. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un valor específico). Cuando la corriente sale del reactor, se pone en contacto con agua para detener la reacción. Además, en este punto se pueden agregar varios aditivos, tales como antioxidantes. Luego, la corriente pasa por otro conjunto de elementos de mezcla estáticos para dispersar uniformemente la destrucción del catalizador y los aditivos.

Después de la adición del aditivo, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor, para elevar la temperatura de la corriente, en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. Luego, la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas, donde el polímero se separa del disolvente, el hidrógeno y el monómero y comonómero sin reaccionar. El polímero fundido separado y desvolatilizado se bombea a través de una matriz especialmente diseñada para peletizar bajo agua, se corta en pelets sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una caja para su almacenamiento. Los resultados se dan en la Tabla 4.

Tabla 4

	Comparativo 10	Inventivo 21	Inventivo 22
Complejo metal-ligando	1	1	1
Eliminador	MMAO	(BHT) ₂ AlEt	(BHT) ₂ AlEt
Al/Zr	25	25	50
Temp. (°C)	175	175	175
Conversión de etileno (%)	88,1	88,2	88,5
Eficiencia (g_{poli}/g_{Zr})	420.000	340.000	360.000
C8/Olefina	26,1	25,4	25,4
H₂ (% en moles)*	0,22	0,25	0,25
I₂	0,93	1,09	0,96
I₁₀/I₂	6,94	6,23	6,13
M_w (g/mol)	108.655	102.507	106.303
PDI	1,99	2,03	2,03
ZSVR	1,70	1,63	1,64
Densidad (g/cc)	0,913	0,914	0,913
T_m (°C)	105,2	110,0	109,3
Oligómeros (ppm)**	9944	153	92
Fracción de purga de CEF (%)	4,9	0,4	0,3

*% En moles es la relación molar de hidrógeno a etileno en la alimentación.

** Determinados por cromatografía de gases (GC).

Copolimerización de etileno/octeno en reactor continuo (Ejemplo 5)

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho disponible comercialmente bajo el nombre comercial Isopar E de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de introducirlos en el ambiente de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no se purifica más. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor se presuriza mediante un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, a 51,7 bar (750 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión que está por encima de la presión de reacción, 51,7 bar (750 psig). Los componentes del catalizador se diluyen manualmente en discontinuo con disolvente purificado (ISOPAR E) hasta las concentraciones de componentes especificadas y se presurizan a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 51,7 bar (750 psig). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con caudalímetros másicos, controlados de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por computadora.

El sistema de reactor de polimerización en continuo en solución según la presente invención consiste en un bucle de circulación isotérmico, no adiabático, lleno de líquido. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor tiene una temperatura controlada a cualquier valor entre 5°C y 50°C, y típicamente 40°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujones de inyección especialmente diseñados y se inyectan en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del componente catalizador primario se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un valor especificado. Los eliminadores modificados basados en aluminio, como se describen en el presente documento, y opcionalmente otros componentes del cocatalizador, se alimentan en base a relaciones molares especificadas calculadas respecto al componente procatalizador. Inmediatamente después de cada ubicación de nueva inyección (ya sea de alimentación o de catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos estáticos de mezcla Kenics. El contenido del reactor se hace circular continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener el entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor del bucle es proporcionada por una bomba de tornillo. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) sale del reactor y se pone en contacto con agua para detener la reacción. Además, en este punto se pueden agregar varios aditivos, tales como antioxidantes. Luego, la corriente pasa por otro conjunto de elementos estáticos de mezcla Kenics para dispersar uniformemente la destrucción del catalizador y los aditivos.

Después de la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. Luego, la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas donde el polímero se separa del disolvente, el hidrógeno y el monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica antes de volver a entrar en el reactor. El polímero fundido separado y desvolatilizado se bombea a través de una matriz especialmente diseñada para peletizar bajo agua, se corta en pelets sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. A continuación, se validan las propiedades del polímero.

Las porciones no poliméricas eliminadas en la etapa de desvolatilización pasan a través de varios equipos, que separan la mayor parte del etileno que se elimina del sistema a una unidad de destrucción de venteo (sin embargo, en las unidades de fabricación se recicla). La mayor parte del disolvente se recicla de nuevo al reactor después de pasar por lechos de purificación. Este disolvente todavía puede tener comonómero sin reaccionar que se fortifica con comonómero nuevo antes de volver a entrar al reactor. Esta fortificación del comonómero es una parte esencial del método de control por densidad del producto. Este disolvente reciclado todavía puede tener algo de hidrógeno que luego se fortifica con hidrógeno nuevo para lograr el objetivo de peso molecular del polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente sale del sistema como un coproducto debido al arrastre de disolvente en las corrientes de catalizador y a una pequeña cantidad de disolvente que es parte de los comonómeros de calidad comercial. Los resultados se dan en la Tabla 5.

Tabla 5

	Comparativo 11	Inventivo 23
Complejo metal-ligando	1	1
Eliminador	TEA	(BHT) ₂ AlEt
Temp. del reactor (°C)	150	150
Conversión de etileno (%)	79,8	78,0
Eficiencia (MM g polímero/g Zr)	12,9	4,2
I₂ (dg/min)	0,27	0,34

	Comparativo 11	Inventivo 23
I_{10}/I_2	6,03	5,77
Densidad (g/cc)	0,911	0,912
Al/Zr	44	30
Fracción de purga de CEF (% en peso)	5,4	0,5

Copolimerización de etileno/octeno en reactor continuo (Ejemplo 6)

Las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho con marca registrada Isopar E disponible comercialmente de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de su introducción en el ambiente de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no se purifica más. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor se presuriza mediante un compresor mecánico hasta por encima de la presión de reacción a 36,2 bar (525 psig). La alimentación de disolvente y comonomero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo hasta la presión de reacción por encima de 36,2 bar (525 psig). Como eliminador de impurezas se usa metilaluminoxano modificado (MMAO), disponible comercialmente de AkzoNobel. Los componentes del catalizador individuales (cocatalizador, procatalizador) se diluyen manualmente con disolvente purificado (Isopar E) en discontinuo hasta las concentraciones de los componentes especificadas y se presurizan hasta por encima de la presión de reacción a 36,2 bar (525 psig). El cocatalizador es $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, disponible comercialmente de Boulder Scientific, y se usa en una relación molar de 1,2 con respecto al procatalizador. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con caudalímetros másicos y se controlan de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por computadora.

Las polimerizaciones en solución en continuo se llevan a cabo en un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR) de 3,79 L (1 gal). La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonomero e hidrógeno al reactor tiene una temperatura controlada entre 5°C y 30°C y típicamente es de 15°C. Todos estos materiales se alimentan al reactor de polimerización con la alimentación de disolvente. El catalizador se alimenta al reactor para alcanzar una conversión especificada de etileno. El cocatalizador se alimenta por separado en base a una relación molar especificada calculada (1,2 equivalentes molares) al componente catalizador. El MMAO comparte la misma línea que el cocatalizador y el flujo se basa en una concentración de Al en el reactor o en una relación molar especificada con respecto al componente catalizador. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) sale del reactor y se pone en contacto con agua para terminar la polimerización. Además, en este punto se pueden agregar varios aditivos, tales como antioxidantes. Luego, la corriente pasa por un mezclador estático para dispersar uniformemente la destrucción del catalizador y los aditivos.

Después de la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. La corriente pasa luego a través de la válvula de control de presión del reactor, a través de la cual la presión se reduce considerablemente. Desde allí, entra en un sistema de separación de dos etapas que consiste en un desvolatilizador y una extrusora de vacío, donde el disolvente y el hidrógeno, el monómero, el comonomero sin reaccionar y el agua se separan del polímero. A la salida de la extrusora, la hebra de polímero fundido formado pasa por un baño de agua fría, donde solidifica. Luego, la hebra se alimenta a través de un cortador de hebras, donde el polímero se corta en pelets después de secarse al aire. Los resultados se dan en la Tabla 6.

Tabla 6

	Comparativo 12	Inventivo 24
Complejo metal-ligando	1	1
Eliminador	MMAO	IRG-TEA
Temp. del reactor (°C)	165	165
Conversión de etileno (%)	68,5	68,9
Eficiencia (MM g polímero/g Zr)	2,4	1,9
I_2 (dg/min)	0,30	0,30
I_{10}/I_2	6,21	5,93
Densidad (g/cc)	0,8957	0,8949
Al/Zr	13	10
Fracción de purga de CEF (% en peso)	10,0	0,9
Oligómeros* (ppm)	36.709	173

* Determinados por cromatografía de gases (GC).

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Las ecuaciones 1-20 mencionadas en los siguientes métodos de ensayo se muestran a continuación:

Ecuación 1: Cristalinidad (%) = $((H_f)/292\text{J/g}) \times 100$

5 **Ecuación 2:**

$$\frac{ZSVR}{\eta_{sp}} = \frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp}}$$

Ecuación 3:

$$\eta_{sp} = 2.29 \times 10^{-12} M_{w,sp}^{1.45}$$

Ecuación 4:

$$M_{p,sp,cal} = A(M_{p,sp,exp})^B$$

10

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Densidad

Las muestras que se miden para determinar la densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D-1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora después del prensado de la muestra usando la norma ASTM D-792, Método B.

15 **Índice de fluidez de la masa fundida**

El índice de fluidez de la masa fundida (I_2) se mide de acuerdo con la norma ASTM-D 1238, condición 190°C/2,16 kg, y se indica en gramos eluidos en 10 minutos. El índice de fluidez de la masa fundida (I_{10}) se mide de acuerdo con la norma ASTM-D 1238, condición 190°C/10 kg, y se expresa en gramos eluidos en 10 minutos.

Cristalinidad por DSC

20 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Por ej., para realizar este análisis se utiliza el calorímetro DSC TA Instruments Q1000, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un muestreador automático. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 mL/min. Cada muestra se prensa en estado fundido a aproximadamente 175°C para obtener una película fina; a continuación, la muestra fundida se enfría al aire hasta temperatura ambiente (~25°C). Del polímero enfriado se extrae una probeta de 3-10 mg, 6 mm de diámetro, se pesa, se coloca en una cubeta de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y se cierra por rizado. A continuación, se realiza un análisis para determinar sus propiedades térmicas.

30 El comportamiento térmico de la muestra se determina aumentando la temperatura de la muestra en rampa hacia arriba y hacia abajo para crear un flujo de calor frente a un perfil de temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. Luego, la muestra se calienta a 150°C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. La curva fría se analiza estableciendo puntos finales de la línea base desde el comienzo de la cristalización a -20 °C. La curva de calentamiento se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde -20 °C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura máxima de fusión (T_m), la temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado de las muestras usando la ecuación apropiada, por ejemplo, usando la Ecuación 1 para el interpolímero de etileno/alfa-olefina.

40 El calor de fusión (H_f) y la temperatura máxima de fusión se reportan a partir de la segunda curva de calentamiento. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Barrido de frecuencia de espectroscopia mecánica dinámica (DMS)

Reología de la masa fundida, se realizaron barridos de frecuencia a temperatura constante, usando un reómetro Advanced Rheometric Expansion System (ARES) de TA Instruments equipado con placas paralelas de 25 mm bajo una purga de nitrógeno. Se realizaron barridos de frecuencia a 190°C para todas las muestras con un espacio de 2,0

mm y una deformación constante del 10%. El intervalo de frecuencias fue de 0,1 a 100 radianes/segundo. Se analizó la respuesta al estrés en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la viscosidad dinámica de la masa fundida (η^*).

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

5 Los interpolímeros de etileno/alfa-olefina se ensayaron por GPC para determinar sus propiedades, de acuerdo con el siguiente procedimiento. El sistema GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura de 150°C de Waters (Milford, MA) (otros instrumentos adecuados de GPC para altas temperaturas incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial integrado (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detectores de precisión (Amherst, MA), detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Modelo 2040 y un viscosímetro Viscotek (Houston, TX) 150R, para soluciones de 4 capilares. Un GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores a veces se denomina "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo generalmente se refiere a GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se utiliza el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. La recopilación de datos se realiza utilizando el software Viscotek TriSEC, Versión 3, y un equipo Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se pueden utilizar columnas adecuadas de GPC para alta temperatura, como cuatro columnas Shodex HT803 de 13 micrómetros de 30 cm de largo o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm de relleno de tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras se hace funcionar a 140°C y el compartimento de la columna se hace funcionar a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se purgan con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se establece en 1 mL/minuto.

25 El conjunto de columnas de GPC se calibra antes de procesar los Ejemplos procesando veintidós patrones de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular. El peso molecular (M_w) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla de patrones tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se adquieren en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan a razón de 0,025 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones de distribución estrecha de pesos moleculares se procesan primero y en orden decreciente desde el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convierten en M_w de polietileno utilizando los valores de Mark-Houwink K y a (a veces denominado α) que se mencionan más adelante para el poliestireno y el polietileno. Consúltense la sección de Ejemplos para ver una demostración de este procedimiento.

Con 3D-GPC, el peso molecular promedio en peso absoluto (" $M_{w, Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca también se obtienen independientemente a partir de patrones de polietileno adecuados de distribución estrecha de pesos moleculares utilizando las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Estos patrones de polietileno lineal de distribución estrecha de pesos moleculares se pueden obtener en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido; Part No.'s PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque sistemático para la determinación de compensaciones de detectores múltiples se realiza de una manera consistente con lo publicado por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando el log de triple detector (M_w y viscosidad intrínseca) resulta del poliestireno de distribución ancha de pesos moleculares Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de calibración de la columna con patrones de distribución estrecha de pesos moleculares a partir de la curva de calibración de patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. Los datos de peso molecular, que tienen en cuenta la determinación de la compensación del volumen del detector, se obtienen de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración total inyectada utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene del área del detector de masas y la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen utilizando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de variación del índice de refracción respecto a la concentración, dn/dc , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro se puede lograr usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como los Materiales de Referencia Estándar (SRM) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas para eliminar abordar los efectos del 2º coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Cuantificación de oligómeros por GPC

La integración de los gráficos de GPC bimodales proporciona la cuantificación de la fracción oligomérica. La fracción de polímero es aquella para la cual el M_w calculado es mayor que 2000 g/mol, y la fracción de oligómeros es aquella para la cual el M_w calculado < 2000 g/mol.

5 Método CEF

El análisis de distribución de comonómeros se realiza con Fraccionamiento de Elución por Cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al., Macromol. Symp. 257, 71 a 79 (2007)). Como disolvente se utiliza orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). La preparación de la muestra se realiza con un muestreador automático a 160°C durante 2 horas con agitación por sacudidas a 4 mg/mL (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 µL. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3 °C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3 °C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 mL/min. El caudal durante la elución es de 0,50 mL/min. Los datos se recopilan a un dato/segundo.

La columna de CEF está empaquetada por Dow Chemical Company con perlas de vidrio a 125 µm ± 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 0,317 cm (1/8 de pulgada). Las perlas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty a pedido de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es de 2,06 mL. La calibración de la temperatura de la columna se realiza usando una mezcla de polietileno lineal 1475a material de referencia estándar NIST (1,0 mg/mL) y eicosano (2 mg/mL) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de modo que el polietileno lineal 1475a NIST tenga una temperatura máxima de 101,0 °C y el eicosano tenga una temperatura máxima de 30,0°C. La resolución de la columna de CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal NIST 1475a (1,0 mg/mL) y hexacontano (Fluka, purum, ≥97,0%, 1 mg/mL). Se logra una separación de línea base de hexacontano y polietileno 1475a NIST. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0°C) al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0°C es de 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C es <1,8% en peso.

25 Cálculo de la fracción de purga de CEF

En los gráficos de CEF, la fracción de purga es la fracción en peso del material que eluye por debajo de 35,0°C.

Método de fluencia de viscosidad de corte cero

Las viscosidades de corte cero se obtienen mediante ensayos de fluencia que se realizan en un reómetro AR-G2 con control de tensión (TA Instruments; New Castle, Del) utilizando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se fija a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los accesorios. A la temperatura de ensayo, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que se equilibre durante 5 minutos. Luego, la placa superior se baja a 50 µm por encima del espacio de ensayo deseado (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja al espacio deseado. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 L/min. El tiempo de fluencia por defecto se establece en 2 horas.

Se aplica un esfuerzo cortante bajo constante de 20 Pa a todas las muestras para asegurar que la velocidad de corte en estado estacionario sea lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las velocidades de corte en estado estacionario resultantes son del orden de 10^{-3} s^{-1} para las muestras de este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana del 10% de tiempo del gráfico de log (J(t)) frente a log(t), donde J(t) es la capacitancia de la fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos de este estudio, la pendiente cumple con el criterio en 30 minutos. La velocidad de corte en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los datos en la última ventana de tiempo del 10% del gráfico de ϵ vs. t, donde ϵ es deformación. La viscosidad de corte cero se determina a partir de la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de corte en estado estacionario.

Para determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se realiza un ensayo de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad complejos de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior al 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia y el resultado se descarta.

Relación de viscosidades de corte cero

La relación de viscosidades de corte cero (ZSVR) se define como la relación entre la viscosidad de corte cero (ZSV) del polímero de la invención y la ZSV de un material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente (M_{w-gpc}) como se muestra en la Ecuación 2.

El valor η_0 (en Pa.s) se obtiene del ensayo de fluencia a 190°C mediante el método descrito anteriormente. Se sabe

que la ZSV de polietileno lineal η_{0L} tiene una dependencia de su M_w según la ley de potencia cuando el M_w está por encima del peso molecular crítico M_c . Un ejemplo de tal relación es descrito por Karjala et al. (Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th, 887-891) como se muestra en la Ecuación 3 para calcular los valores de ZSVR.

- 5 Con referencia a la Ecuación 4, el valor M_{w-gpc} (g/mol) se determina usando el método de GPC como se define inmediatamente a continuación.

Determinación de M_{w-gpc}

- 10 Para obtener valores de M_{w-gpc} , el sistema cromatográfico consiste en un modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimentos de la columna y el carrusel funcionan a 140°C. Se utilizan tres columnas Mixed-B de Polymer Laboratories de 10- μ m con 1,2,4-triclorobenceno como disolvente. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 mL de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 4 horas a 160°C. El volumen de inyección utilizado es de 100 microlitros y el caudal de 1,0 mL/min. La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con veintidós patrones de poliestireno de 15 distribución estrecha del peso molecular adquiridos en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 4.

- Con referencia a la ecuación 4, M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se determina un polinomio de tercer orden para construir la calibración de peso molecular logarítmico en función del volumen de elución. Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan utilizando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0. La precisión del peso molecular promedio en peso ΔM_w es excelente en < 2,6%.
- 20

Análisis de oligómeros por cromatografía de gases

- Se pesan aproximadamente 5 gramos de muestra y se transfieren a una botella de vidrio. Se utiliza una pipeta para administrar 20 mL de cloruro de metileno a la botella de vidrio. La botella se tapa con una tapa forrada de teflón y el contenido se agita por sacudidas durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de la extracción, se retira una 25 parte alícuota de cloruro de metileno y se coloca en un vial del muestreador automático de GC. Los extractos de muestra se analizan por GC con un detector de ionización de llama junto con un patrón de hidrocarburos. El área total de picos se determina para picos entre cloruro de metileno y $C_{44}H_{90}$. Se excluyen los picos para IRGAFOS 168, IRGAFOS 168 oxidado e IRGANOX 1076. Las muestras no contienen aditivos basados en aceites minerales. La concentración en partes por millón se calcula utilizando una calibración externa con patrones con un patrón de 30 calibración $C_{20}H_{42}$. IRGAFOS 168 e IRGANOX 1076 están disponibles comercialmente en BASF (Ludwigshafen, Alemania).

La presente invención puede realizarse de otras formas sin apartarse del espíritu y los atributos esenciales de la misma y, por consiguiente, se debe hacer referencia a las reivindicaciones adjuntas, en lugar de a la memoria descriptiva anterior, que indican el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mitigar la formación de oligómeros en un procedimiento de polimerización de olefinas en un reactor de polimerización que utiliza un catalizador de polimerización bifenilfenólico que comprende la adición al reactor de polimerización de uno o más eliminadores tratados basados en aluminio,

5 en donde dichos uno o más eliminadores tratados basados en aluminio comprenden el producto de reacción de una especie de alquilaluminio o aluminoxano con un compuesto de Fórmula general I,

en donde X es O, N o S y R es alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo o hidrógeno,

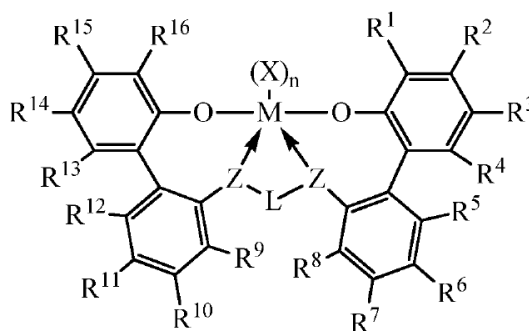
en donde n = 1 si X es O o S y n = 2 si X es N,

en donde al menos un R no es hidrógeno;

10 R_n-X-H

Fórmula I

y en donde el catalizador de polimerización bifenilfenólico comprende un componente procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de Fórmula general II,



Fórmula II

15 en donde M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4;

en donde n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

20 en donde cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o se toman dos X juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de Fórmula (II) sea, globalmente, neutro;

en donde cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) o P-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀);

en donde O es O;

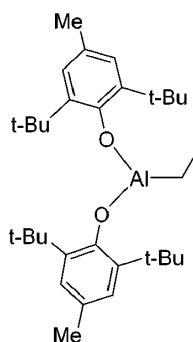
25 en donde L es hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀), en donde el hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena enlazante de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que une los dos grupos Z en la Fórmula (II) (a los que L está unido) o el heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena enlazante de 1 átomo a 10 átomos que une los dos grupos Z en la Fórmula (II), en donde cada uno de los 1 a 10 átomos de la cadena enlazante de 1 átomo a 10 átomos del heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^C), o N(R^C), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) o heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀); y

30 en donde R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^C)₂, N(R^C)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O), R^CS(O)₂, (R^C)₂C=N, R^CC(O)O, R^COC(O), R^CC(O)N(R), (R^C)₂NC(O), un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno y combinaciones de los mismos.

35 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho eliminador tratado basado en aluminio es un eliminador basado en aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT).

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la especie de aluminoxano es metilalumoxano.

4. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el eliminador basado en aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT) es

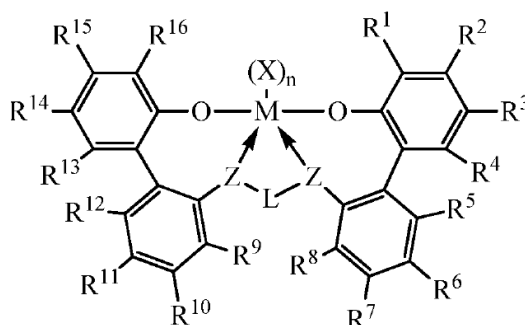


5. Un procedimiento de polimerización de olefinas, que comprende: poner en contacto en un reactor de polimerización uno o más monómeros olefínicos con un catalizador de polimerización bifenilfenólico en condiciones de polimerización y en presencia de uno o más eliminadores tratados basados en aluminio, en donde dichos uno o más eliminadores tratados basados en aluminio comprenden el producto de reacción de una especie de alquilaluminio o de aluminoxano con un compuesto de Fórmula general I, en la que X es O, N o S y R es alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo o hidrógeno, en la que $n = 1$ si X es O o S y $n = 2$ si X es N, y en la que al menos un R no es hidrógeno;



Fórmula I

y en donde el catalizador de polimerización bifenilfenólico comprende un componente procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de Fórmula general II,



Fórmula II

en la que M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4;

en donde n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

en donde cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o se toman dos X juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (II) sea, globalmente, neutro;

en donde cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) o P-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀);

en donde O es O;

en donde L es hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀), en donde el hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena enlazante de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que une los dos grupos Z en la Fórmula (II) (a los que L está unido) o el heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena enlazante de 1 átomo a 10 átomos que une los dos grupos Z en la Fórmula (II), en donde cada uno de los 1 a 10 átomos de la cadena enlazante de 1 átomo a 10 átomos del heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^C), o N(R^C), donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) o heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀); y

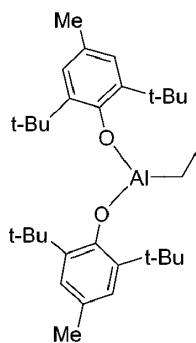
en donde R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^C)₂, N(R^C)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O), R^CS(O)₂, (R^C)₂C=N, R^CC(O)O, R^COC(O),

$R^C C(O)N(R)$, $(R^C)_2NC(O)$, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno y combinaciones de los mismos.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho eliminador tratado basado en aluminio es un eliminador basado en aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT).

7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la especie de aluminóxano es metilalumóxano.

5 8. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que el eliminador basado en aluminio tratado con hidroxitolueno butilado (BHT) es



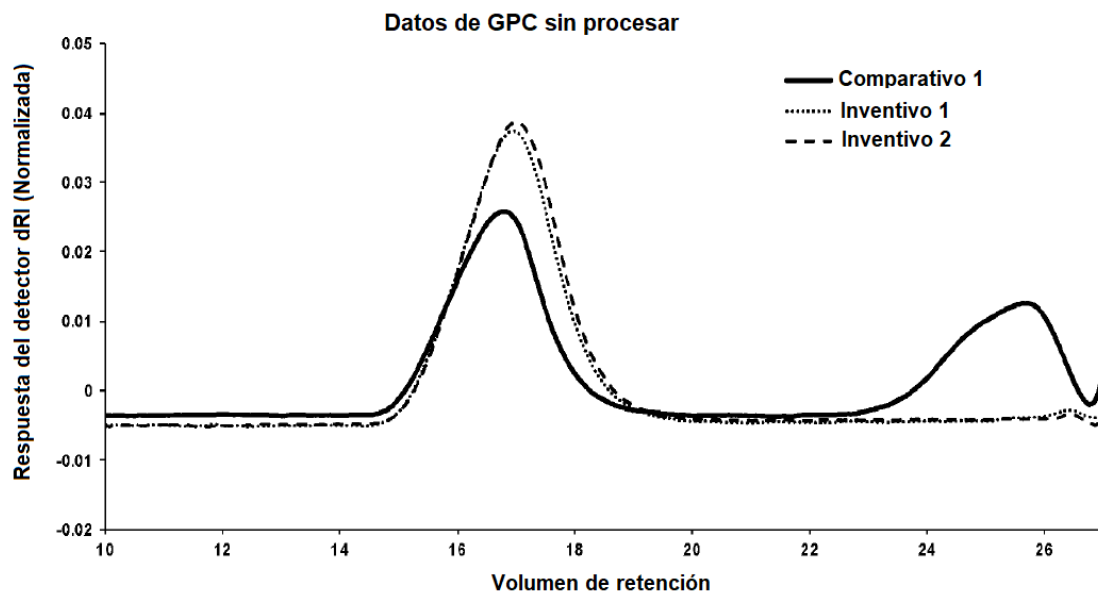


FIG. 1

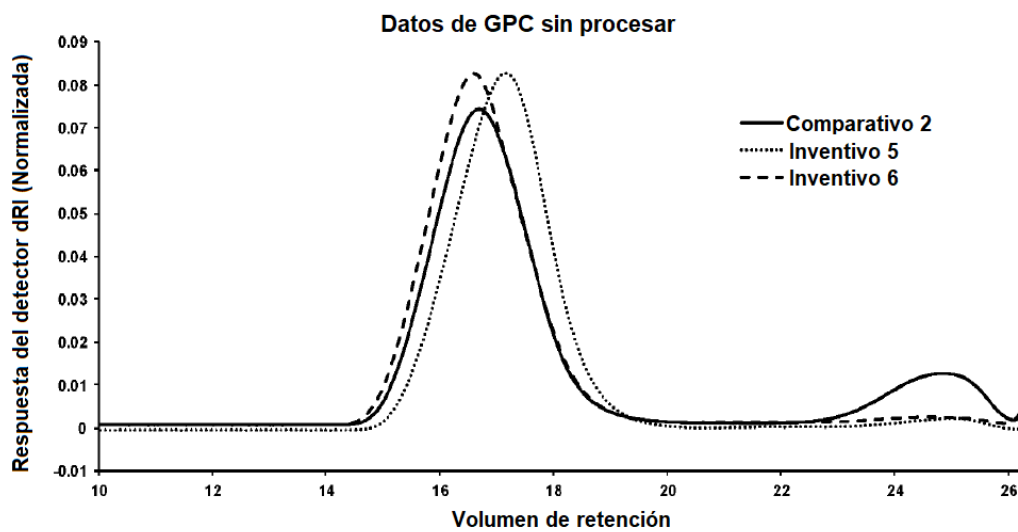


FIG. 2

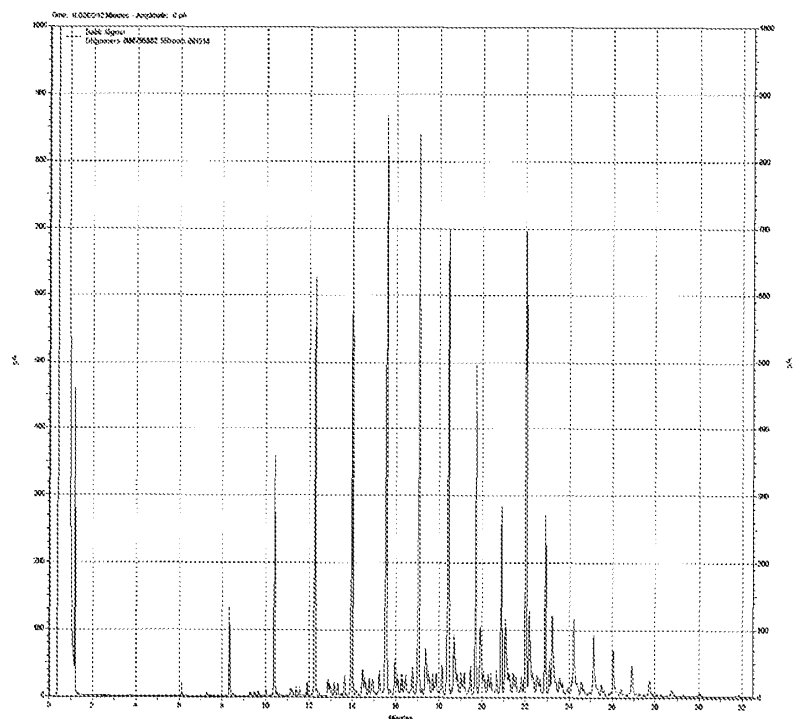


FIG. 3

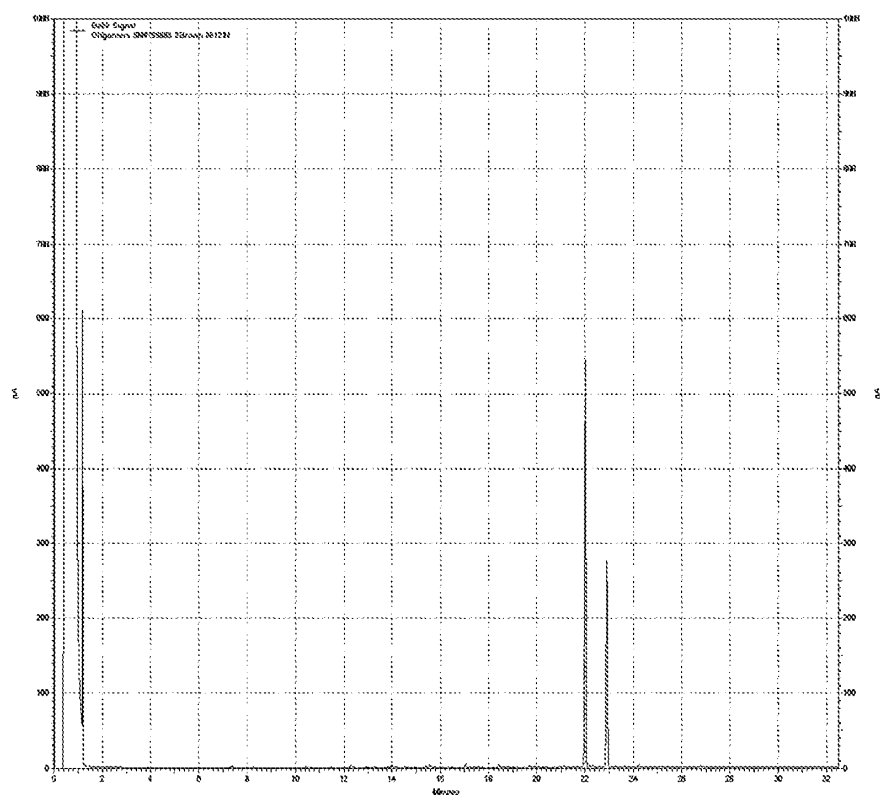


FIG. 4

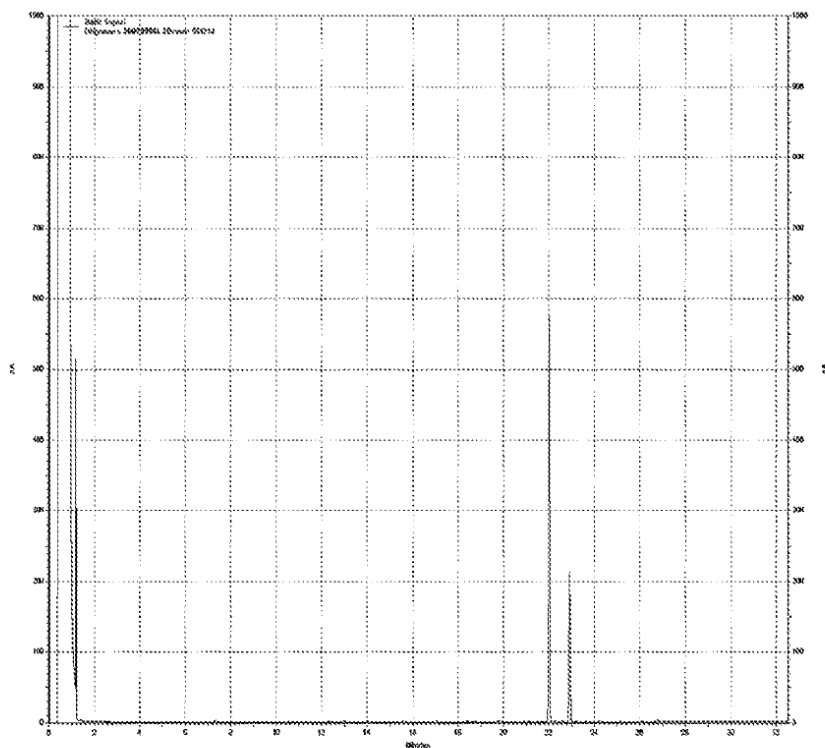


FIG. 5

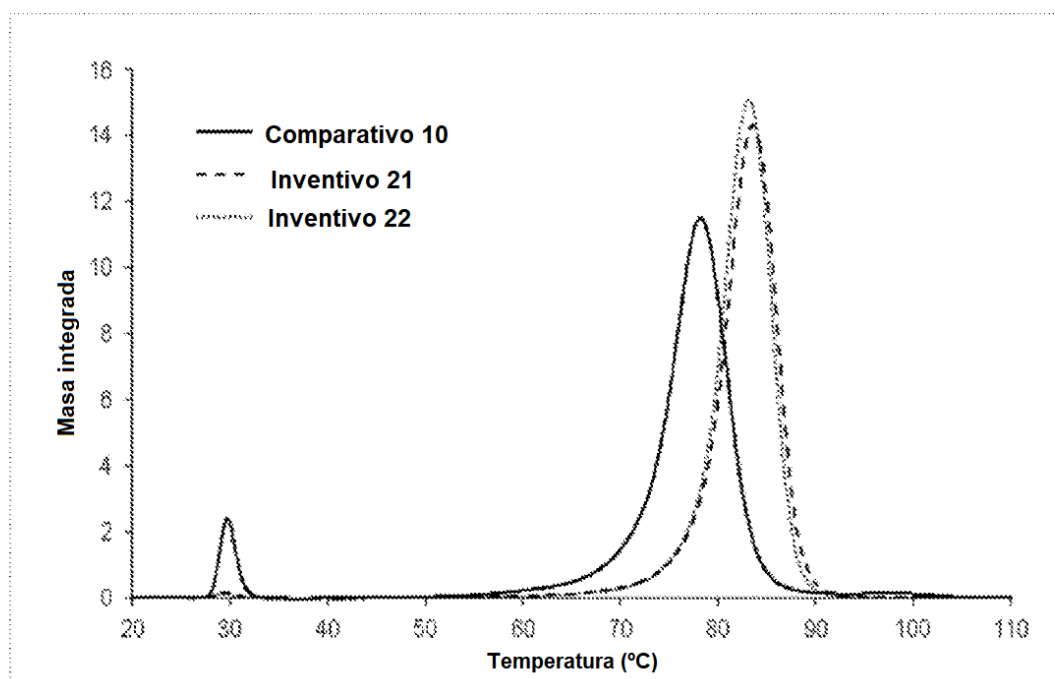


FIG. 6

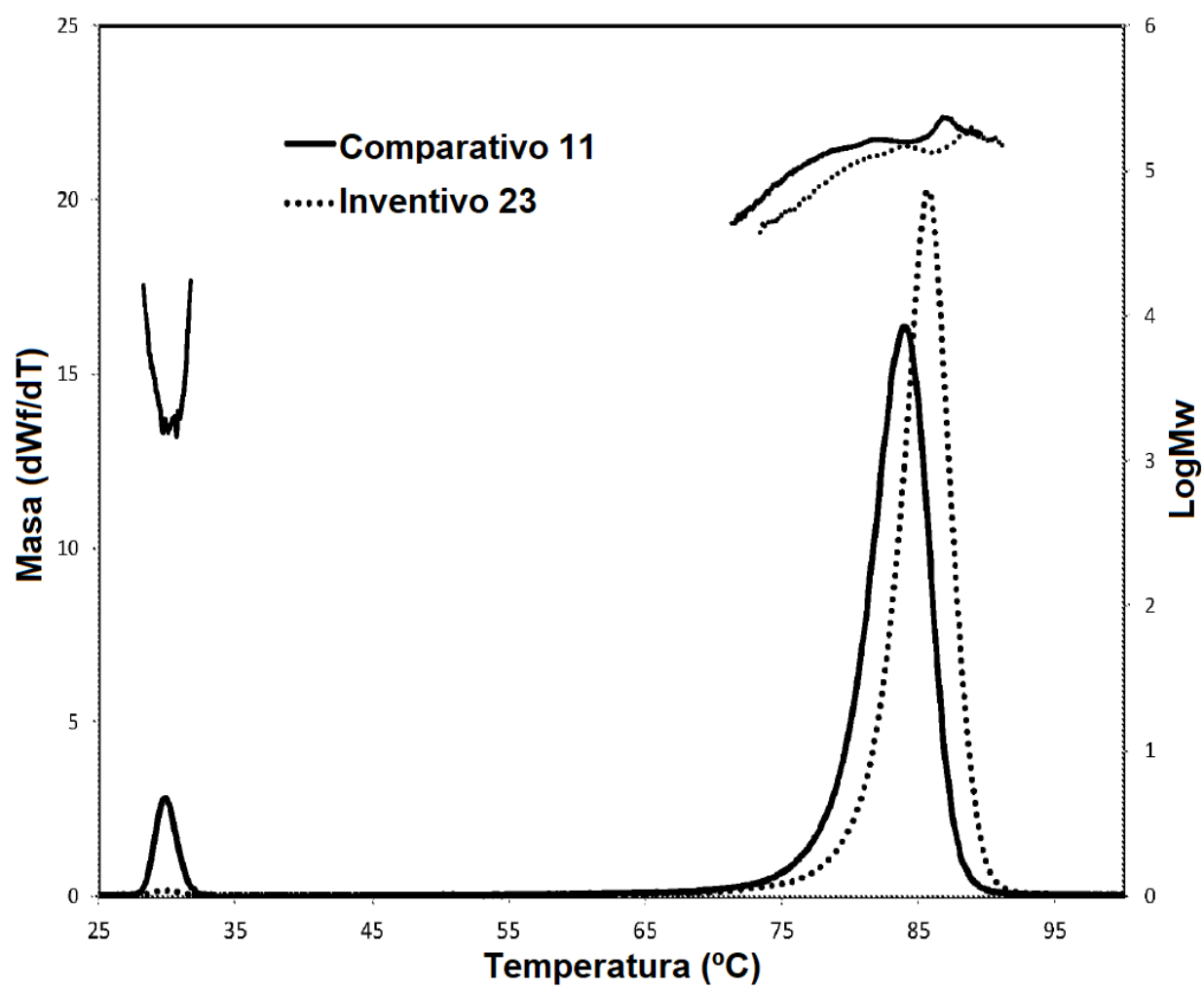


FIG. 7

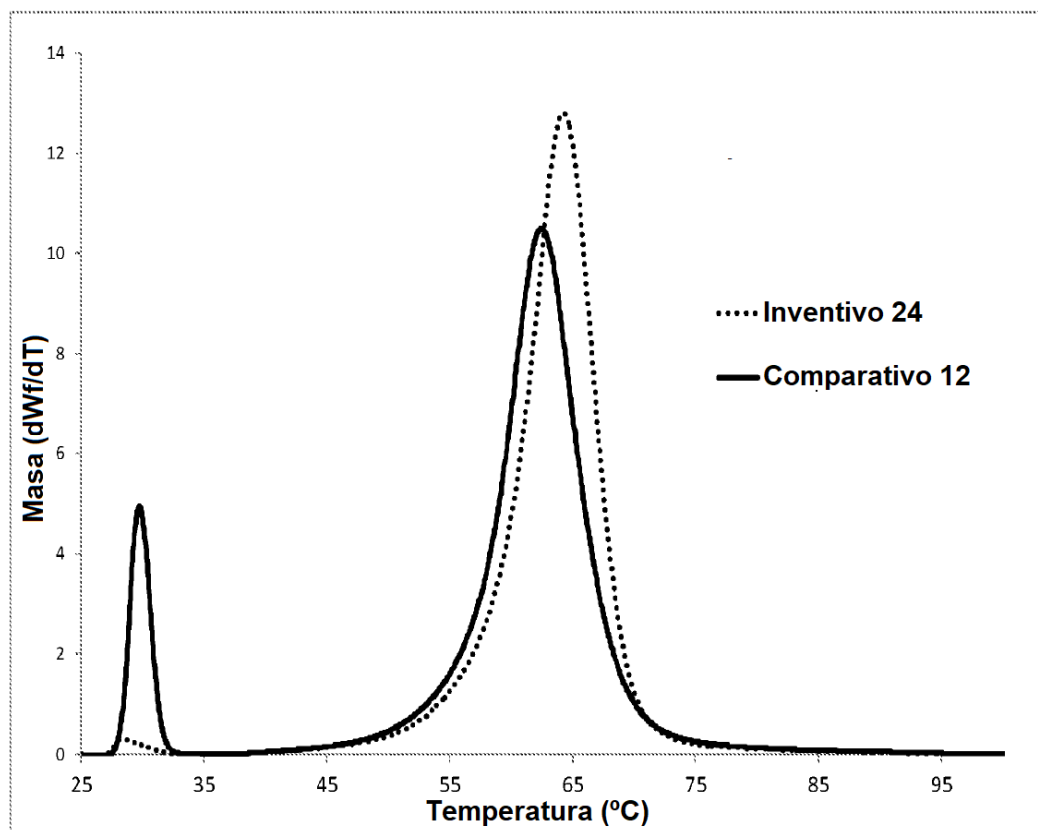


FIG. 8