

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 858 349**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)
C07F 3/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2010** E 17164138 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2021** EP 3243846

54 Título: **Agentes de transporte de cadena de múltiples cabezas y su uso para la preparación de copolímeros de bloques**

30 Prioridad:

29.07.2009 US 229610 P

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

30.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 858 349 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agentes de transporte de cadena de múltiples cabezas y su uso para la preparación de copolímeros de bloques

Campo de la invención

5 Esta divulgación se refiere a un proceso para la producción de compolímeros multibloques y, en particular, copolímeros de etileno multibloques, usando composiciones catalíticas específicas que incluyen agentes de transporte de cadena de doble cabeza.

Antecedentes de la invención

10 Las propiedades y aplicaciones de las poliolefinas dependen, en diversos grados, de las características específicas de los catalizadores utilizados en su preparación. Las composiciones de catalizador específicas, las condiciones de activación, las características estéricas y electrónicas y similares pueden influir en las características del producto polimérico resultante. De hecho, una multitud de características del polímero, tal como la incorporación de comonomero, el peso molecular, la polidispersidad y la ramificación de cadena larga, y las propiedades físicas relacionadas, como la densidad, el módulo, las propiedades de fusión, las características de tracción y las propiedades ópticas, pueden verse afectado por el diseño del catalizador.

15 En los últimos años, el uso de precursores de catalizadores solubles bien definidos generalmente ha permitido un control mejorado sobre las propiedades del polímero, incluida la arquitectura de ramificación, la estereoquímica y la construcción de copolímeros de bloques. Este último aspecto del diseño de polímero, en el que tanto los bloques "duros" (semicristalinos o de alta temperatura de transición vítrea) como los bloques "blandos" (amorfos o de baja temperatura de transición vítrea) se ensamblan en una cadena de polímero, ha sido especialmente desafiante. Se han visto avances recientes en la formación de copolímeros de bloques con el uso de agentes de transporte de cadena (CSA) que pueden intercambiar una cadena de polímero en crecimiento entre diferentes sitios catalíticos de tal manera que porciones de una sola molécula de polímero se sintetizan mediante al menos dos catalizadores diferentes. De esta manera, los copolímeros de bloques se pueden preparar a partir de un entorno de monómero común usando una mezcla de catalizadores de diferentes selectividades, tales como diferentes estereoselectividades o selectividades de monómeros. Bajo las condiciones adecuadas, un transporte de cadena eficiente puede producir un copolímero de bloques múltiples que caracteriza una distribución aleatoria de bloques duros y blandos de longitud aleatoria.

20 Generalmente, la recolección actual de agentes de transporte de cadena (CSA) típicamente contiene solamente un único sitio eficaz para el crecimiento de la cadena a lo largo de cada cadena de polímero. Aunque se puede considerar que estos CSA contienen múltiples sitios, por ejemplo, el dietil zinc contiene dos unidades estructurales zinc-etilo a partir de los cuales se puede unir un polímero, el transporte de cadena entre el CSA y el catalizador se produce en una dirección en cada cadena de polímero. El uso de CSA de doble cabeza que contienen un número igual de grupos zinc-alquilo y zinc-alquidilo puede conducir potencialmente a una homogeneidad reducida en la arquitectura del polímero. Tales materiales también pueden conducir a una ampliación de la distribución del peso molecular del producto.

25 Incluso con el advenimiento de las combinaciones de catalizador dual CSA en la preparación de copolímeros de bloque, persisten desafíos para adaptar las propiedades específicas del copolímero que se desean usando este enfoque. Por lo tanto, es deseable desarrollar nuevos agentes de transporte de cadena, métodos para fabricar los agentes de transporte de cadena, así como nuevas combinaciones de catalizador de CSA, que pueden proporcionar nuevos métodos para preparar copolímeros de bloque y copolímeros con propiedades mejoradas.

Compendio de la invención

30 La presente invención proporciona un proceso para la polimerización de al menos un monómero polimerizable por adición para formar una composición polimérica caracterizada por una distribución de peso molecular estrecha, comprendiendo el proceso: poner en contacto una mezcla de monómeros polimerizables por adición bajo condiciones de polimerización por adición con una composición catalítica que comprende el producto de contacto de al menos un precursor de catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de transferencia de cadena que tiene la fórmula:

35
$$R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1;$$

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

M^A es Zn;

R^1 , en cada caso, es una unidad estructural hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

R^2 , en cada caso, es independientemente un hidrocarbadiilo, $(CH_2)_m$, donde m es un entero de 2 a 20, inclusive;

40 N, en promedio, es de 2 a 50;

en el que cada enlace alquilo zinc es un sitio CSA de una sola cabeza (M), y cada enlace alcandiil zinc es un sitio CSA de doble cabeza (D); y

en el que la relación (Q) de los sitios CSA de doble cabeza (D) a los sitios CSA de una sola cabeza (M) se controla para que sea un valor $Q > 1$; y

formando un copolímero multibloque,

en el que dicha distribución de peso molecular estrecha se refleja mediante un índice de polidispersidad (PDI) de 1.0 a 4.0.

- 5 En la práctica, N es el promedio que describe una muestra de moléculas y no necesariamente será un entero. El valor N de una muestra se puede determinar mediante espectroscopia de RMN o métodos comparables.

En la fórmula del agente de transporte, R^1 se selecciona de un hidrocarbilo tal como un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. También a modo de ejemplo, R^2 se puede seleccionar independientemente de etanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexandiilo, 2,5-hexandiilo, 1,7-heptandiilo, 1,8-octandiilo, 1,9-nonandiilo y 1,10-decandiilo.

10

La presente divulgación incluye la descripción de un proceso para fabricar los agentes de transporte de cadenas que tienen la fórmula $R^1[M^A-R^2]_nM^AR^1$ como se describió anteriormente.

- 15 Se describe además en el presente documento una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos un precursor de catalizador de polimerización, al menos un cocatalizador y al menos un agente de transporte como se describió anteriormente.

Esta divulgación también incluye una descripción de la preparación y utilidad de las composiciones catalizadoras que tienen nuevas entidades estructurales que contienen unidades repetitivas del grupo principal de metales Zn y grupos alcandiilo, tales como -alcandiil-zinc-alcandiil-zinc-alcandiil-. Tales estructuras pueden funcionar como CSA de doble cabeza y pueden usarse en reacciones de polimerización de tipo bloque. Por ejemplo, cuando se altera la alimentación o concentración de monómero durante un proceso de copolimerización, se pueden formar copolímeros tribloque de gradiente simétrico. El proceso puede extenderse para formar un copolímero multibloque simétrico con un número impar de bloques, teniendo esos bloques un gradiente gradual o agudo en composición o cristalinidad.

20

Por consiguiente, una realización de la presente invención proporciona una composición de polímero de olefina caracterizada por una distribución de peso molecular estrecha que se ha preparado de acuerdo con el proceso de la presente invención. Se prepara la composición del polímero in situ por polimerización de una mezcla de monómeros polimerizables por adición, generalmente de dos o más monómeros polimerizables por adición, en particular etileno y al menos un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable con 4 o más carbonos, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene 4 o más carbonos, comprendiendo el copolímero multibloque resultante múltiples bloques o segmentos de composición o propiedades poliméricas diferenciadas, especialmente bloques o segmentos que comprenden diferentes niveles de incorporación de comonómero. Como se señaló anteriormente en el presente documento, el presente proceso incluye poner en contacto una mezcla de monómero polimerizable por adición o mezcla de monómeros bajo condiciones de polimerización por adición, con una composición catalizadora que comprende al menos un precursor de catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente transportador de cadena dos cabezas o múltiples cabezas como se describe en el presente documento anteriormente que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2]_nM^AR^1$.

25

30

35

En una realización adicional del proceso de la presente invención, el proceso comprende formar un copolímero de n bloques donde n es un número impar igual o mayor que 3, donde el proceso comprende $(n+1)/2$ combinación de transferencia de cadena y etapas de crecimiento.

Descripción detallada de la invención

40 El término "agente de transporte" o "agente de transporte de cadena" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de provocar la transferencia de polímero entre diversos sitios de catalizador activo bajo condiciones de polimerización. Es decir, la transferencia de un fragmento de polímero se produce tanto hacia como desde un sitio de catalizador activo de una manera fácil y reversible. A diferencia de un agente de transporte, un agente que actúa simplemente como un agente de transferencia de cadena (tal como algunos compuestos de alquilo del grupo principal) puede intercambiar, por ejemplo, un grupo alquilo en el agente de transferencia de cadena con la cadena de polímero en crecimiento en el catalizador, que generalmente da como resultado la terminación del crecimiento de la cadena de polímero. En este caso, el centro del grupo principal puede actuar como depósito de una cadena de polímero muerta, en lugar de participar en una transferencia reversible con un sitio de catalizador de la manera en que lo hace el agente de transporte de cadena. Deseablemente, el intermedio formado entre el agente de transporte de cadena y la cadena de polímero no es suficientemente estable con respecto al intercambio entre este intermedio y cualquier otra cadena de polímero en crecimiento, de tal manera que la terminación de cadena es relativamente rara.

45

50

Los agentes de transporte de doble cabeza que subyacen al proceso de la presente invención incluyen especies con enlaces Zn-alquilo que participan en la transferencia de cadena durante una polimerización catalizada por metales de transición. Debido a que estos agentes de transporte de cadena pueden ser oligoméricos, pueden consistir en mezclas de especies, o ambas, es difícil describir con precisión estos agentes porque, como se usan en solución, la solución

55

de CSA típicamente comprende una mezcla compleja de diferentes especies. Por lo tanto, los CSA útiles descritos aquí se describen típicamente usando composiciones promedio, números promedio de valencias de sitios de múltiples cabezas, números promedio de valencias de sitios de una sola cabeza y relaciones de estos números.

5 El término agente de transporte "de doble cabeza" o "de múltiples cabezas" (o agente de transporte de cadena) se refiere a un compuesto o molécula que contiene más de una unidad estructural de transporte de cadena unido por un grupo de enlace polivalente. A modo de ilustración, se proporciona un ejemplo de CSA de doble cabeza en los compuestos de fórmulas generales $R^1-[Zn-R^2]_N Zn-R^1$ or $R^1-[AIR^1-R^2]_N AIR^1_2$, en las que R^1 es un grupo hidrocarbilo monovalente y R^2 es un grupo hidrocarbilo divalente. Además, a modo de ilustración, se proporciona un ejemplo de
10 CSA de tres cabezas en los compuestos de las fórmulas químicas generales $(R^3Zn)_3[(R^3(ZnR^1)_2]_3$, en las que R^1 es un grupo hidrocarbilo monovalente tal como etilo, y R^3 es un grupo hidrocarbatriilo trivalente. Para un agente de transporte de cadena de hidrocarbatriilo trivalente, son posibles hasta tres residuos de crecimiento de polímero, cada uno conectado al residuo trivalente. Un único residuo de crecimiento de polímero puede estar compuesto por segmentos concantados de múltiples catalizadores. Es deseable tener todas las valencias de la unidad estructural R^3 participando en esta actividad de crecimiento de la cadena que conducirá al polímero de mayor peso molecular. En la
15 práctica, las unidades estructurales de transporte de cadena adecuadas incluyen típicamente centros metálicos derivados de un metal seleccionado de los Grupos 2-14 de la Tabla Periódica de la Elementos y que tienen una o más valencias disponibles capaces de unir reversiblemente una cadena de polímero en crecimiento preparada por un catalizador de polimerización de coordinación. Al mismo tiempo que la unidad estructural de la cadena de transporte se une a la cadena de polímero en crecimiento, el remanente del grupo de enlace polivalente que permanece después de la pérdida de la unidad estructural o unidades estructurales de transporte de cadena se incorpora, o se une de otro modo a, uno o más sitios de catalizador activo, formando así una composición de catalizador que contiene un sitio de polimerización de coordinación activa capaz de insertar polímero al menos un terminal de lo que originalmente era el grupo de enlace polivalente.

25 Muchos agentes de transporte de cadena de esta descripción pueden considerarse "dendríticos", constituyendo los CSA de doble cabeza un tipo de CSA dendrítico. Una nomenclatura conveniente y sistemática para describir dendrímeros o polímeros u oligómeros en "cascada" se informa en "A Systematic Nomenclature for Cascade Polymers;" Newkome, G.R.; Baker, G.R.; Young, J.K.; and Traynham, J.G. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1993, 312, 641-651.

30 La presente divulgación incluye la descripción de una serie de agentes de transporte de cadena de doble cabeza que limitan, reducen o minimizan el número de grupos terminales zinc-alquilo o sitios CSA de una sola cabeza R^1 , en comparación con los sitios CSA R^2 de doble cabeza, una característica que se ha descubierto que conduce a un polímero más homogéneo. Este aspecto, a su vez, puede reflejarse en propiedades poliméricas más deseables, tales como una distribución de peso molecular más estrecha en comparación con los polímeros resultantes de agentes de transferencia de cadena sin tales límites. El agente de transporte de cadena subyacente al proceso de la presente
35 invención es un CSA de doble cabeza con la relación de sitios R^2 a sitios R^1 que es mayor que 1. Por lo tanto, al controlar la relación de valencias de sitios de doble cabeza y de una sola cabeza, Q , a valores mayores que uno ($Q > 1$), esto conduce a materiales poliméricos en bloque con distribuciones de peso molecular más estrechas que las obtenidas de dietilzinc o de CSA de doble cabeza que tienen la relación $Q = 1$.

40 El parámetro Q , se define como la relación entre el número de valencias de sitio de doble cabeza y el número de valencias de sitio único en una fórmula empírica en el agente o agentes de transporte de cadena. Por lo tanto, se considera que cada grupo R^1 tiene una valencia de sitio único, y se considera que cada grupo R^2 tiene dos valencias de sitio de doble cabeza, es decir, valencias del tipo doble. Por lo tanto, si R^1 y R^2 representan el número de unidades estructurales o grupos R^1 y R^2 , respectivamente, en la fórmula empírica de un agente de transporte de cadena subyacente al proceso de la presente invención, entonces Q se puede definir mediante la siguiente fórmula:

$$45 \quad Q = (2 \cdot R^2) / R^1.$$

El uso apropiado de la sustitución de heteroátomos aniónicos, tales como haluro o alcóxido, en los centros metálicos puede usarse para disminuir el valor de R^1 y, por lo tanto, aumentar Q a valores más altos que se acercan al infinito.

Los CSA de doble cabeza descritos en este documento se pueden usar para la preparación de copolímeros multibloques simétricos con un número impar de bloques ($n = 3, 5, 7$, etc.) y un gradiente de monómero que separa los bloques.

50 La presente divulgación incluye una descripción de agentes de transporte de cadena de doble cabeza (CSA) y su uso en la preparación de copolímeros de bloques que tienen las propiedades deseadas. Entre otras cosas, en el presente documento se describe el diseño y la utilidad de tales CSA en un proceso de polimerización de olefinas, en el que la relación (Q) de valencias de sitio CSA de doble cabeza (alquidillo o R^2) a valencias de sitio CSA de una cabeza (por ejemplo, alquilo o R^1) están regulados. Al controlar la relación de valencias de sitio CSA de doble cabeza R^2 a valencias de sitio CSA de una cabeza R^1 (monovalente) o "terminal", a valores superiores a 1, se proporcionan copolímeros multibloques que tienen propiedades personalizadas, incluidas distribuciones estrechas de peso molecular. Por
55 ejemplo, al controlar la relación de sitios CSA de doble cabeza a sitios CSA de una sola cabeza (por ejemplo, R^1 tales como alquilo) a valores superiores a 1, se puede obtener un CSA más homogéneo dando como resultado polímeros más homogéneos con propiedades mejoradas, incluyendo el estrechamiento de la distribución del peso molecular;

También pueden ser posibles propiedades de fusión mejoradas. Esta clase de reactivos proporciona una alternativa química al control de las condiciones del proceso de la homogeneidad del polímero.

Las siguientes referencias están relacionadas en general con compuestos de zinc y aluminio.

- 5 Preparation of 1,3-Dizinc Compounds by a Boron-Zinc Exchange. Eick, H.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 218-220; The Direct Formation of Functionalized Alkyl(aryl)zinc Halides by Oxidative Addition of Highly Reactive Zinc with Organic Halides and Their Reactions with Acid Chlorides, α,β -Unsaturated Ketones, and Allylic, Aryl, and Vinyl Halides. Zhu, L.; Wehmeyer, R.M.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 1445-1453; Synthesis of New C₂-Symmetrical Diphosphines using Chiral Zinc Organometallics. Longeau, A.; Durand, S.; Spiegel, A.; Knochel, P. *Tetrahedron: Asymmetry* 1997, 8, 987-990; Control of Polymer Architecture and Molecular Weight Distribution via Multi-Centered Shuttling Agent. Carnahan, E.; Hustad, P.; Jazdzewski, B. A.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T.; WO 2007/035493 A2; and Catalytic Olefin Block Copolymers with Controlled Block Sequence Distribution. Wenzel, T.; Carnahan, E.; Kuhlman, R. L.; Hustad, P. D.; y el documento WO 2007/035485 A1

- 15 Las siguientes referencias también están relacionadas en general con diversos aspectos de esta descripción, por ejemplo, agentes de transferencia de cadena: Lieber and Brintzinger, *Macromolecules* 2000, 33, 9192-9199; Liu and Rytter, *Macromolecular Rapid Comm.* 2001, 22, 952-956; and Bruaseth and Rytter, *Macromolecules* 2003, 36, 3026-3034; Rytter, et. al., *Polymer* 2004, 45, 7853-7861; WO 2007/035493; WO 98/34970; Gibson, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10701-10712; and U.S. Patent Nos. 6,380,341; 6,169,151; 5,210,338; 5, 276,220; y 6,444,867.

- 20 En el presente documento se describe la preparación de nuevas entidades estructurales que contienen unidades repetitivas de metales del grupo principal, tales como zinc, aluminio, magnesio, boro o galio, y grupos alcandiilo (por ejemplo, que contienen unidades estructurales repetitivas tales como -alcadiil-zinc-alcadiil-zinc). En esta descripción, los términos alcanodiilo, alcadiilo y alquidiilo se usan indistintamente. Estas estructuras se consideran CSA de doble cabeza y se pueden utilizar en reacciones de polimerización de tipo bloque. Por ejemplo, cuando se cambia la alimentación o concentración de monómero durante una copolimerización, se pueden formar copolímeros tribloque de gradiente simétrico. El proceso se puede extender para formar un copolímero multibloque simétrico con un número impar de bloques, teniendo esos bloques un gradiente bien sea gradual o agudo en composición o cristalinidad.

- 25 En el presente documento se describe una reacción discontinua con etileno y propileno y un catalizador activado que usa los CSA de doble cabeza como se describe en el presente documento. Debido a que el etileno generalmente tiene una reactividad sustancialmente más alta que el propileno, el propileno se agrega en exceso a medida que la reacción se desarrolla más allá del consumo total del reactivo de etileno limitante. La morfología final del polímero puede incluir un segmento de caucho de etileno/propileno con propileno isotáctico en cada extremo.

- 30 En el presente documento se describe además el uso de los CSA de doble cabeza como se describe aquí, junto con la adición de dietil zinc u otras unidades estructurales de CSA de sitio único que pueden crear inhomogeneidad. La cantidad relativa de inhomogeneidad se puede controlar añadiendo bien sea más o menos dietil zinc al reactor. Además, pueden añadirse bloques adicionales al final del polímero mediante, por ejemplo, la adición de otro monómero o transfiriendo la mezcla de reacción a otro reactor.

- 35 También se describen en el presente documento productos poliméricos de la invención que incluyen combinaciones de dos o más polímeros que comprenden regiones o segmentos (bloques) de diferente composición química o propiedades físicas. Debido a que la composición polimérica puede contener un grupo de enlace que es el remanente de un agente de transporte multicéntrico, la composición polimérica resultante puede poseer propiedades físicas y químicas únicas en comparación con mezclas aleatorias de polímeros de la misma composición química bruta y en comparación con los copolímeros de bloque preparados con un agente de transporte de cadena que carece de los centros de transporte de cadena de doble cabeza. Dependiendo del número de centros activos en el agente de transporte de cadena de doble cabeza, es decir, si cada molécula de agente de transporte tiene dos sitios de transporte activos y el número de adiciones separadas de tal agente, el polímero resultante puede ser relativamente monodisperso, formar una distribución controlable de polímeros de peso molecular y/o polímeros ramificados o ramificados múltiples. En general, los polímeros resultantes contienen una incidencia reducida de formación de polímero reticulado evidenciada por una fracción de gel reducida. Por ejemplo, típicamente los polímeros producidos comprenden menos del 2 por ciento de una fracción de gel reticulado, más preferiblemente menos del 1 por ciento de la fracción de gel reticulado y lo más preferiblemente menos del 0.5 por ciento de la fracción de gel reticulado.

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

en donde M^A es Zn;

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

R¹, en cada caso, es independientemente una unidad estructural hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

- 55 R², en cada caso, es independientemente un hidrocarbadiilo, (CH₂)_m, en donde m es un entero de 2 a 20, inclusive;

N, en promedio, es de 2 a 50;

en el que cada enlace alquil zinc es un sitio CSA de una sola cabeza (M), y cada enlace alcandiil zinc es un sitio CSA de doble cabeza (D); y

5 en el que la relación (Q) de los sitios CSA de doble cabeza (D) a los sitios CSA de una sola cabeza (M) se controla para que sea un valor $Q > 1$; y

formando un copolímero multibloque,

en el que dicha distribución de peso molecular estrecha se refleja mediante un índice de polidispersidad (PDI) de 1.0 a 4.0.

Ejemplos específicos de R^1 incluyen, pero no se limitan a, CH_3 , CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH(CH_3)_2$, C_6H_5 , y $C_6H_4CH_3$.

10 Los CSA tienen una N en la fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ mayor que 1. Ejemplos específicos incluyen compuestos de fórmulas $Et[Zn(CH_2)_n]_x ZnEt$, en la que n puede ser 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15 y 20, y x puede ser 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50. Cualquier muestra particular de $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ se espera que contenga combinaciones o mezclas de diferentes especies, que tienen un intervalo de valores de N. La fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ como se usa en el presente documento, pretende reflejar una población de moléculas, caracterizada por un intervalo o distribución de valores de N. Por lo tanto, a menos que se indique otra cosa, los valores de N se expresan como valores promedio para la mezcla de especies en una muestra particular, como se evidencia por la relación de unidades estructurales R^2 a R^1 que se pueden determinar, por ejemplo, por 1H RMN.

15 Ejemplos adicionales de los agentes de transporte de cadenas subyacentes al proceso de la presente invención incluyen compuestos de fórmulas $X[ZnR^2]_x ZnX$, donde R^2 es una unidad estructural alquidiilo tal como CH_2CH_2 , y donde x es un entero mayor que 1 hasta 50 y donde X se selecciona independientemente de CH_3 , CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH(CH_3)_2$, C_6H_5 , y $C_6H_4CH_3$.

Monómeros

25 Los monómeros adecuados para uso en el proceso de la presente invención incluyen cualquier monómero polimerizable por adición, generalmente cualquier monómero de olefina o diolefina. Los monómeros adecuados pueden ser lineales, ramificados, acíclicos, cíclicos, sustituidos o no sustituidos. En un aspecto, la olefina puede ser cualquier α -olefina, incluyendo, por ejemplo, etileno y al menos un comonómero copolimerizable diferente; propileno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene de 4 a 20 carbonos; o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene de 4 a 20 carbonos. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, α -olefinas de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, de 2 a 20 átomos de carbono, o de 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos específicos de monómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Los monómeros adecuados para su uso en el proceso de la presente invención también incluyen cicloolefinas que tienen de 3 a 30, de 3 a 20 átomos de carbono o de 3 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de cicloolefinas que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a, 5,8,8a-octahidronaftaleno. Los monómeros adecuados también incluyen di y poliolefinas que tienen de 3 a 30, de 3 a 20 átomos de carbono o de 3 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de di- y poli-olefinas que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etiliden norborneno, vinil norborneno, diciticlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno. Los compuestos vinílicos aromáticos también constituyen monómeros adecuados para su uso en el proceso de la presente invención, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, mono o polialquilestirenos (incluidos estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno o, p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno), y derivados que contienen grupos funcionales, tales como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzoico, metilvinilbenzoato, acetato de vinilbencilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinilbenceno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno y α -metilestireno, cloruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno, siempre que el monómero sea polimerizable bajo las condiciones de polimerización por adición empleadas.

50 Los monómeros o mezclas de monómeros adecuados para uso en combinación con al menos un agente de transporte de cadena de doble cabeza como se describe aquí incluyen etileno; propileno; mezclas de etileno con uno o más monómeros seleccionados de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y estireno; y mezclas de etileno, propileno y un dieno conjugado o no conjugado. En este aspecto, el interpolímero puede contener dos o más regiones intramoleculares que comprenden diferentes propiedades químicas o físicas, especialmente regiones de incorporación de comonómero diferenciado, unidas en una estructura polimérica dimérica, lineal, ramificada o polirramificada. Tales polímeros se pueden preparar alterando las condiciones de polimerización durante una polimerización que incluye el agente de transporte de cadena de doble cabeza, por ejemplo, usando dos reactores con diferentes relaciones de comonómeros, múltiples catalizadores con diferentes capacidades de incorporación de comonómeros o una combinación de tales condiciones de proceso y opcionalmente un agente de acoplamiento

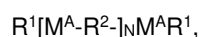
polifuncional.

En un aspecto de este sistema de polimerización, mientras está unido a la cadena de polímero en crecimiento, es deseable que el agente de transporte no altere la estructura del polímero ni incorpore monómero adicional. Es decir, el agente de transporte no posee típicamente también propiedades catalíticas significativas para la polimerización. Más bien, el agente de transporte puede formar un metal-alquilo u otro tipo de interacción con la unidad estructural de polímero hasta que vuelva a ocurrir la transferencia de la unidad estructural de polímero a un sitio de catalizador de polimerización activo. La transferencia del mismo sitio del agente de transporte de vuelta al catalizador original simplemente da como resultado un aumento en el peso molecular del polímero. Por el contrario, la transferencia a un catalizador diferente, si se emplea más de un tipo de catalizador, da como resultado la formación de un tipo de polímero distinguible, debido, por ejemplo, a una diferencia en las propiedades de incorporación de monómero, tacticidad u otra propiedad del catalizador posterior. La transferencia por medio de uno de los sitios de transporte restantes da como resultado el crecimiento desde un punto diferente en la molécula de polímero. Con un agente de transporte de doble cabeza, al menos una parte del polímero resultante es aproximadamente el doble del peso molecular de los segmentos de polímero restantes. Bajo determinadas circunstancias, la región polimérica formada posteriormente también posee una propiedad física o química distinguible, tal como una identidad de monómero o comonómero diferente, una diferencia en la distribución de la composición del comonómero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-error u otra propiedad, en comparación con el polímero se formó en otros momentos durante la polimerización. Las repeticiones posteriores del proceso anterior pueden resultar en la formación de segmentos o bloques que tienen una multiplicidad de propiedades diferentes, o una repetición de una composición de polímero previamente formada, dependiendo de las velocidades de intercambio de polimerilo, el número de reactores o zonas dentro de un reactor, la características de transporte entre los reactores o zonas, el número de catalizadores diferentes, el gradiente de monómero en los reactores, y así sucesivamente.

La transferencia del polímero en crecimiento puede ocurrir varias veces con el crecimiento continuo de un segmento de polímero cada vez que se une a un catalizador activo. Bajo condiciones de polimerización uniformes, los bloques de polímero en crecimiento pueden ser sustancialmente homogéneos, aunque su tamaño se ajusta a una distribución de tamaños, por ejemplo, una distribución de tamaños más probable. Bajo diferentes condiciones de polimerización, tales como la presencia de diferentes monómeros o gradientes de monómeros en un reactor, y múltiples reactores que operan bajo diferentes condiciones de proceso, los respectivos segmentos de polímero también pueden distinguirse basándose en diferencias en las propiedades químicas o físicas. El transporte de cadena y el crecimiento adicional pueden continuar de esta manera descrita durante cualquier número de ciclos.

CSAs y su preparación

Como se señaló anteriormente en el presente documento, los agentes de transporte de cadenas subyacentes al proceso de la presente invención tienen la fórmula:



en la que M^A es Zn;

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

R^1 , en cada caso, es independientemente una unidad estructural hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

R^2 , en cada caso, es independientemente un hidrocarbadiilo, $(CH_2)_m$, en donde m es un entero de 2 a 20, inclusive;

N , en promedio, es de 2 a 50;

en el que cada enlace alquil zinc es un sitio CSA de una sola cabeza (M), y cada enlace alcandiil zinc es un sitio CSA de doble cabeza (D); y

en el que la relación (Q) de los sitios CSA de doble cabeza (D) a los sitios CSA de una sola cabeza (M) se controla para que sea un valor $Q > 1$.

Cuando los CSA tienen una relación de valencias de sitios de doble cabeza a valencias de sitios de una sola cabeza, Q , mayor que uno ($Q > 1$), entonces se pueden preparar los copolímeros o interpolímeros que tienen propiedades de polímero más deseables, tal como una distribución de peso molecular más estrecha en comparación con los polímeros resultantes de agentes de transporte de cadena sin tales límites.

La composición catalizadora subyacente al proceso de la presente invención comprende el producto de contacto al menos un precursor de catalizador de polimerización por adición, al menos un cocatalizador, y al menos un agente de transporte que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$, o un derivado del mismo que contiene una base de Lewis, o cualquier combinación de los mismos; en donde cada variable M^A , R^1 , R^2 , y N son como se definen aquí anteriormente.

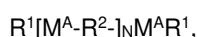
Considerando la fórmula general del agente de transporte de cadena $R^1 [M^A-R^2]_N M^A R^1$, ciertas selecciones de R^1 , R^2 , y N pueden ser particularmente útiles. En este aspecto, por ejemplo, los valores de N pueden ser 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,

10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o valores de aproximadamente 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50, incluyendo cualquier intervalo o conjunto de intervalos entre cualquiera de estos valores. Se espera que cualquier muestra particular de $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ contenga una mezcla de diferentes especies que tienen diferentes valores de N, por lo tanto, cualquier muestra dada de CSA se caracterizará por tener un intervalo de valores de N. La fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ como se usa en el presente documento, pretende reflejar una población de moléculas, caracterizada por un intervalo o distribución de valores de N. Por lo tanto, a menos que se indique otra cosa, los valores de N se expresan como valores promedio para la mezcla de especies en una muestra particular, como lo demuestra la relación de unidades estructurales R^2 a R^1 que se pueden determinar, por ejemplo, por 1H RMN.

Dentro de la fórmula general de CSA proporcionada aquí, R^2 es un hidrocarbodiilo, $(CH_2)_m$, donde m es un entero de 2 a 20, inclusive. Por ejemplo, como se ilustra en los esquemas y ejemplos, R^2 puede derivarse de una especie que contiene α,ω -dieno, incluidos α,ω -dienos (también denominados α,ω -diolefinas) y, por lo tanto, R^2 puede definirse de acuerdo con el precursor que contiene α,ω -dieno utilizado en su preparación. Como se usa aquí, el término " α,ω -dieno" se usa indistintamente con moléculas o especies "que contienen α,ω -dieno" para referirse a cualquier compuesto que contenga al menos dos unidades estructurales de olefina terminales $(-CH=CH_2)$. El método sintético para preparar los reactivos de zinc de doble cabeza descritos en los ejemplos generalmente es aplicable a la síntesis de cualquier agente de transporte de cadena derivado de cualquier especie que contenga α,ω -dieno, o cualquier molécula que contenga múltiples grupos olefina. Estos precursores se seleccionan de tal manera que el dieno no contenga un grupo funcional reactivo, que pueda reaccionar de manera adversa o interferir con un borohidruro o un reactivo de alquilzinc.

Los hidrocarbilo α,ω -dienos adecuados como se hace referencia en este documento incluyen α,ω -dienos que tienen la fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH=CH_2$, donde n es un entero de 0 a 16, preferiblemente n es un entero de 1 a 16, incluidos sus análogos cíclicos y bicíclicos. Ejemplos de estos hidrocarbilo α,ω -dienos incluyen 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno y 1,13-tetradecadieno. En consecuencia, las unidades estructurales R^2 que surgen del uso de estos precursores que contienen α,ω -dieno incluyen la unidad estructural alquidiilo correspondiente que surge de la adición al dieno mencionado, que tiene la fórmula $[-CH_2CH_2(CH_2)_nCH_2CH_2-]$ donde n es un entero de 1 a 16. Por ejemplo, las unidades estructurales R^2 que se derivan de los dienos enumerados anteriormente incluirían 1,5-pentdiilo (que surge de 1,4-pentadieno), 1,6-hexdiilo (que surge de 1,5-hexadieno), 1,7-heptdiilo (que surge de 1,6-heptadieno) y así sucesivamente. Mientras que los enlazadores etandiilo (o etdiilo) (C_2) y 1,3-propdiilo (C_3) también son útiles en los agentes de transporte de cadena, los CSA que contienen estas moléculas se preparan típicamente por una ruta diferente que el método del Esquema 3, como se describe en la sección de Ejemplos de la presente divulgación, que es útil para estos precursores α,ω -dieno. Etandiilo podría prepararse mediante un procedimiento conocido (Eisch, J. J.; Kotowicz, B. W. Eur. J. Inorg. Chem. 1998, 761-769). Los enlazadores de C_3 se preparan mediante una ruta conocida (Bhanu Prasad, A. S.; Eick, H.; Knochel, P. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 133-139.). Además, los enlazadores de CSA el 1,4-butdiilo (C_4) generalmente se preparan mediante rutas similares a las del propandiilo.

En el presente documento se describen métodos para preparar los agentes de transporte de cadenas. Por ejemplo, se proporciona un proceso para preparar un agente de transporte de cadena que tiene la fórmula descrita anteriormente:



en la que M^A es Zn;

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

proporcionar un α,ω -dieno que tiene la fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH=CH_2$, en la que n es independientemente un entero de 0 a 16, inclusive;

poner en contacto el α,ω -dieno con un compuesto de borohidruro que tiene la fórmula $(R^C)_2BH$, en la que R^C es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, para formar una primera composición; y

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

en la que R^{1A} , en cada caso, es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

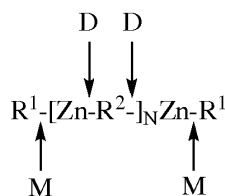
R^1 , en cada caso, es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive.

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

Como se ilustra en los ejemplos, se proporcionan otros métodos para la preparación de CSA. Por ejemplo, $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ donde M^A es Zn, se puede preparar haciendo reaccionar un agente de transporte de cadena de fórmula $M^A[R^2]_2 M^A$ con un reactivo que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2] M^A R^1$. Es decir, la $R^1[M^A-R^2] M^A R^1$ es un CSA de doble cabeza similar a los de fórmula $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$ proporcionado aquí, excepto cuando el valor de N es 1.

Como se señaló anteriormente en el presente documento, los copolímeros de bloque proporcionados por el proceso de la presente invención, cuyo proceso utiliza el CSA descrito anteriormente, se pueden caracterizar por distribuciones de peso molecular relativamente estrechas, es decir, tienen un índice de polidispersidad ($PDI = M_w/M_n$) de 1.0 a 4.0, más generalmente de 1.05 a 3.5, o de 1.1 a 2.5. Por el contrario, los polímeros que generalmente se considera que tienen un PDI amplio incluyen aquellos con PDI de 4.0 a 20 o de 4.0 a 10.

Los agentes de transporte de cadena de doble cabeza que tienen la fórmula $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$, donde M^A es Zn, R^1 y R^2 son como se definen en el presente documento anteriormente, y N, en promedio, es de 2 a 50, se ejemplificará en el presente documento mediante agentes de transporte de cadena con $N > 1$ en la fórmula. A medida que aumentan los valores de N, la relación (Q) de los sitios CSA de doble cabeza (alquidiilo R^2) a sitios CSA de una cabeza (por ejemplo, alquilo o R^1) también aumenta, y las propiedades de la composición polimérica resultante pueden alterarse, como se indica en la Tabla 6. Por ejemplo, se muestra que la polidispersidad de los copolímeros de etileno resultantes preparados usando CSA de doble cabeza cada vez más largos disminuye a medida que aumenta Q. Por lo tanto, a medida que aumenta el valor de Q, el peso molecular total aumenta mientras que la polidispersidad disminuye y se aproxima a los valores para el CSA de doble cabeza, calculado con un PDI de 1.5. La siguiente estructura ilustra la diferencia entre un sitio CSA de doble cabeza (D) que constituye cada enlace alcandiil zinc, y un sitio CSA de una cabeza (M) que constituye cada enlace alquil zinc. Para los CSA de fórmulas $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$, los sitios CSA de doble cabeza son todos alquidiilo o sitios R^2 , por lo tanto, Q es la relación de sitios de doble cabeza (D) a sitios de una sola cabeza (M).

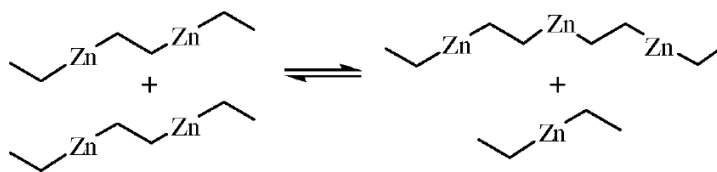


Sin pretender limitarse a ninguna teoría, se cree que los CSA de doble cabeza de los compuestos de fórmula $R^1 - [\text{Zn} - \text{R}^2 -]_N \text{Zn} - \text{R}^1$ donde Q, la relación de sitios R^2 (dos por R^2) a sitios R^1 (uno por R^1), es mayor que 1, forman en su mayoría polímeros multibloques impares. Nuevamente, aunque no está ligada a la teoría, se cree que esta característica afecta la distribución del polímero de tal manera que no es multimodal y tendrá una distribución de peso molecular más estrecha que los polímeros que utilizan CSA de doble cabeza de fórmula $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$, donde la relación de sitios R^2 a sitios R^1 , Q, es igual a 1.

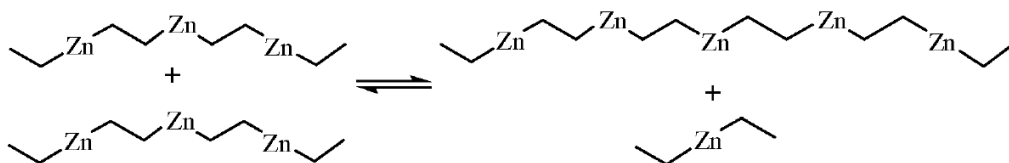
Como se indicó anteriormente en el presente documento, los agentes de transporte de cadena de doble cabeza de fórmula $R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$ se caracterizan por tener valores de $N > 1$. El intercambio rápido a temperatura ambiente de grupos zinc-hidrocarbilo entre moléculas de dihidrocarbilo zinc se puede utilizar para ajustar el valor o intervalo de valores de N en los agentes de transporte de cadena cuando M^A es zinc. Este aspecto de equilibrio rápido y reversible se utiliza aquí con ventaja sintética, por ejemplo, como se ilustra en el Esquema 1, donde una solución de $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{ZnEt}$ establece un equilibrio y genera una solución que contiene una mezcla aproximadamente estadística de $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{ZnEt}$ y ZnEt_2 . De manera similar, el esquema 2 ilustra cómo $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{ZnEt}$ en solución puede establecer equilibrios adicionales, por ejemplo, con otra molécula de $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{ZnEt}$ para formar $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_5\text{ZnEt}$ y ZnEt_2 . Estas reacciones son reversibles; por lo tanto, el valor de N se puede reducir combinando una cantidad conocida de $\text{ZnR}^{1/2}$, tal como un dialquil zinc, con una cantidad conocida de CSA de doble cabeza. De manera similar, el valor de N puede aumentarse disolviendo el agente de transporte de cadena de zinc de doble cabeza en un disolvente, tal como tolueno, y colocando la solución al vacío. En este último caso, el $\text{ZnR}^{1/2}$ más volátil, por ejemplo ZnEt_2 , se elimina por vacío, alejando el equilibrio de valores más bajos de N hacia valores más altos de N.

La relación de las unidades estructurales R^2 a R^1 se pueden medir mediante espectroscopía de ^1H RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y se utiliza para determinar el valor promedio, o intervalo de valores, de N para la $\text{Et}[\text{ZnCH}_2\text{CH}_2]_N\text{ZnEt}$ preparada de esta manera.

Esquema 1



Esquema 2



Los agentes de transporte de cadena de doble cabeza de la fórmula $R^1[Zn-R^2]_N ZnR^1$ se puede preparar de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2. La selección del reactivo permite la variación en R^1 y R^2 , mientras que variables tales como la estequiometría de la $(R^1)_2M^A$ a $\alpha,\omega\text{-Et}_2B(CH_2)_N\text{Bet}_2$, la selección del solvente, la temperatura y el tiempo de reacción, permiten ajustar los valores aproximados de N . Por ejemplo, controlando la relación molar de $(R^1)_2M^A$ a $\alpha,\omega\text{-Et}_2B(CH_2)_N\text{Bet}_2$ de tal manera que hay menos de un exceso de 10 veces del reactivo organometálico $((R^1)_2M^A)$ y menos de un exceso de 10 veces de $\alpha,\omega\text{-Et}_2B(CH_2)_N\text{Bet}_2$. El reactivo puede proporcionar los agentes de transporte de cadena de doble cabeza deseados con valores de N mayores que 1. Controlar la estequiometría de tal manera que haya menos de 5 veces el exceso del reactivo organometálico $((R^1)_2M^A)$ y menos de un exceso de 5 veces de reactivo $\alpha,\omega\text{-Et}_2B(CH_2)_N\text{Bet}_2$ también puede proporcionar CSA de doble cabeza con valores de N superiores a 1. Además, los CSA de doble cabeza con valores de N superiores a 1 se pueden preparar cuando la relación molar de reactivo organometálico $((R^1)_2M^A)$ a reactivo $\alpha,\omega\text{-Et}_2B(CH_2)_N\text{Bet}_2$ es de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 0.5:1, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 2:1.

Las diversas etapas de polimerización y transporte de cadena que pueden ocurrir usando tales CSA pueden entenderse por referencia a WO 2007/035493. El experto en la técnica apreciará que las diversas etapas ilustradas en WO 2007/035493 y como se describe aquí puede ocurrir en cualquier orden. Por ejemplo, seleccionando diferentes catalizadores con respecto a su capacidad o incapacidad para incorporar comonomero, o producir de otro modo polímeros distinguibles, los segmentos de polímero formados por los respectivos catalizadores poseerán distintas propiedades físicas. En particular, en una realización, un copolímero de bloque que tiene al menos un bloque de un polímero de etileno o propileno altamente cristalino caracterizado por poca o ninguna incorporación de comonomero, y al menos otro bloque de un copolímero de etileno o propileno amorfo caracterizado por una mayor cantidad de incorporación de comonomero, puede prepararse fácilmente de esta manera. El experto en la técnica apreciará que empleando múltiples catalizadores, múltiples monómeros, agentes de transporte de múltiples cadenas (incluidos tanto los tipos de dos como de múltiples cabezas), múltiples reactores o condiciones de reactor variables, se puede lograr un gran número de combinaciones de productos de reacción.

El producto polimérico proporcionado aquí puede recuperarse por terminación, tal como por reacción con agua u otra fuente de protones, o funcionalizado, si se desea, formando vinilo, hidroxilo, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ionomérico u otros grupos terminales funcionales, especialmente para reemplazar el agente de transporte de cadenas. Alternativamente, los segmentos poliméricos pueden acoplarse con un agente de acoplamiento polifuncional, especialmente un agente de acoplamiento difuncional tal como diisocianato de toluilo, diclorodimetilsilano o dicloruro de etileno, y recuperarse.

La velocidad de transporte de cadena puede ser equivalente a o más rápida que la velocidad de terminación del polímero, por ejemplo, hasta 10 veces más rápida, o incluso hasta 100 veces más rápida o más, que la velocidad de terminación del polímero y significativa con respecto a la velocidad de polimerización. Esto permite la formación de cantidades significativas de cadenas de polímero terminadas con agentes de transporte de cadena y capaces de una inserción continua del monómero que conduce a cantidades significativas del polímero de mayor peso molecular.

Seleccionando diferentes agentes de transporte o mezclas de agentes con un catalizador, alterando la composición del comonomero, temperatura, presión, agente de transferencia de cadena opcional tal como H_2 , u otras condiciones de reacción en reactores separados o zonas de un reactor que opera bajo condiciones de flujo pistón, se pueden preparar productos poliméricos que tienen segmentos de densidad o concentración de comonomero variable, contenido de monómero y/u otra propiedad distintiva. Por ejemplo, en un proceso típico que emplea dos reactores de polimerización en solución continua conectados en serie y que operan bajo diferentes condiciones de polimerización, los segmentos de polímero resultantes tendrán cada uno una característica de distribución de peso molecular más probable de los típicos

catalizadores de polimerización por coordinación de olefinas, pero reflejarán las diferentes condiciones de polimerización de su formación. Además, también se pueden formar ciertas cantidades de un copolímero aleatorio convencional coincidiendo con la formación de la presente composición polimérica, dando como resultado una mezcla de resina. Si se emplea un agente de transporte relativamente rápido, se obtiene un copolímero que tiene longitudes de bloque más cortas pero una composición más uniforme, con poca formación de copolímero aleatorio. Mediante la selección adecuada tanto del catalizador como del agente de transporte de doble cabeza, mezclas relativamente puras de dos polímeros que difieren en peso molecular en aproximadamente un valor entero, copolímeros que contienen segmentos de polímero relativamente grandes o bloques que se aproximan a los copolímeros de bloque verdaderos, o mezclas de los anteriores con más aleatorios, se pueden obtener todos los copolímeros.

Pueden emplearse agentes de transporte de cadena de una sola cabeza en combinación con los agentes de transporte de doble cabeza descritos en este documento. En este aspecto, los agentes de transporte de cadena de una sola cabeza adecuados incluyen compuestos de metal o complejos de metales de los Grupos 1-13, preferiblemente del Grupo 1, 2, 12 o 13 de la Tabla Periódica de los Elementos. Aunque no están limitados por el tamaño de hidrocarbilo, los CSA de una sola cabeza adecuados incluyen usualmente compuestos de aluminio, galio o zinc sustituidos con hidrocarbilo que contienen de 1 a 20 carbonos o de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, y productos de reacción de los mismos con una fuente de protones. Los grupos hidrocarbilo típicos incluyen grupos alquilo C₂₋₈ lineales o ramificados. El CSA de una sola cabeza puede incluir compuestos de trialkil aluminio, dialquil zinc o combinaciones de los mismos, ejemplos de los cuales incluyen trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilzinc. Los agentes de transporte adecuados adicionales incluyen el producto de reacción o la mezcla formada combinando al menos uno de los compuestos organometálicos anteriores, por ejemplo, un tri(C₁₋₈) alquilaluminio o compuesto de di(C₁₋₈)alquil zinc tal como trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio o dietilzinc, con una cantidad inferior a la estequiométrica (relación con el número de grupos hidrocarbilo) de una amina secundaria o un compuesto hidroxilo, tal como bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetilsilil)óxido, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina) o 2,6-difenilfenol. De manera deseable, se usa suficiente amina o reactivo hidroxilo de tal manera que permanece un grupo hidrocarbilo por átomo de metal. Ejemplos de los productos de reacción primarios de las combinaciones anteriores más deseados para uso como agentes de transporte adicionales son di(bis(trimetilsilil)amida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)siloxano) de i-propilaluminio y di(t-butil) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil) siloxano) de i-butilaluminio, bis(di(trimetilsilil) amida) de i-butilaluminio, di(piridin-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(di(n-pentil) amida) de i-butilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil(1-naftil) amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsililóxido) de etilaluminio), di(bis(trimetilsilil) amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil) silóxido) de n-octilaluminio, etilzinc(2,6-difenilfenóxido) y etilzinc(t-butóxido).

Precusores de catalizadores de metales de transición

La composición catalizadora subyacente al proceso de la presente invención comprende el producto de contacto de al menos un precursor de catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de transporte de cadena que tiene la fórmula R¹[M^A-R²]_nM^AR¹ descrita aquí arriba. Los catalizadores adecuados para uso en la composición de catalizador incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que esté adaptado para preparar polímeros de la composición o tipo deseado mediante polimerización por adición. Pueden emplearse catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos. Ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen las bien conocidas composiciones de Ziegler-Natta, que incluyen los haluros metálicos del Grupo 4 y sus derivados, y que incluyen haluros metálicos del Grupo 4 soportados sobre haluros metálicos del Grupo 2 o haluros y alcóxidos mixtos, incluidos los bien conocidos catalizadores basados en cromo o vanadio. Sin embargo, para facilitar su uso y para la producción de segmentos de polímero de peso molecular estrecho en solución, los catalizadores especialmente útiles incluyen los catalizadores homogéneos que incluyen un compuesto organometálico o complejo metálico relativamente puro, especialmente compuestos o complejos basados en metales seleccionados de los Grupos 3-15 o Serie de lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos.

Los catalizadores y precursores de catalizadores adecuados para uso en el proceso de la presente invención incluyen los descritos en WO2005/090427, en particular, los descritos a partir de la página 25, línea 19 hasta la página 55, línea 10. También se describen catalizadores adecuados (precursores) en US 2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7,355,089 B2; y WO 2009/012215.

Los precursores de catalizadores de polimerización particularmente útiles incluyen, pero no se limitan a, los enumerados como Catalizadores A1-A10 en la sección de Ejemplos de la presente divulgación, así como cualquier combinación de los mismos.

También se sabe que los catalizadores que tienen altas propiedades de incorporación de comonómeros reincorporan olefinas de cadena larga preparadas in situ que resultan incidentalmente durante la polimerización, a través de eliminación de hidruro β y terminación de cadena del polímero en crecimiento, u otro proceso. La concentración de tales olefinas de cadena larga se mejora particularmente mediante el uso de condiciones de polimerización en solución continua a altas conversiones, especialmente conversiones de etileno del 95 por ciento o más, y más particularmente a conversiones de etileno del 97 por ciento o más. Bajo tales condiciones, una cantidad pequeña pero detectable de polímero terminado en grupos vinilo puede reincorporarse en una cadena de polímero en crecimiento, dando como

resultado la formación de ramificaciones de cadena larga, es decir, ramificaciones de una longitud de carbono mayor que la que resultaría de otro comonomero añadido deliberadamente. Además, tales cadenas reflejan la presencia de otros comonomeros en la mezcla de reacción. Es decir, las cadenas también pueden incluir ramificaciones de cadena corta o de cadena larga, dependiendo de la composición de comonomero de la mezcla de reacción. Sin embargo, la presencia de un agente de transporte de cadena durante la polimerización puede limitar seriamente la incidencia de la ramificación de cadena larga ya que la gran mayoría de las cadenas de polímero se unen a una especie de CSA y se evita que experimenten eliminación de hidruro β .

Cocatalizadores

Cada uno de los complejos metálicos (también denominados indistintamente aquí como procatalizadores o precursores de catalizador) puede activarse para formar la composición de catalizador activo mediante combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador formador de catión, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Por lo tanto, al menos un cocatalizador, junto con el al menos un precursor del catalizador de polimerización, y un agente de transporte de cadena que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2]_nM^A R^1$ descrita aquí arriba.

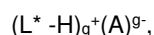
Los cocatalizadores formadores de cationes adecuados incluyen aquellos previamente conocidos en la técnica para complejos de polimerización de olefinas metálicas. Ejemplos incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C_{1-30} , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y derivados halogenados (incluidos los perhalogenados) de los mismos, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorado, y lo más especialmente tris(pentafluorofenil); compuestos formadores de iones no poliméricos, compatibles, no coordinantes (incluido el uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones compatibles no coordinantes, o sales de ferrocenio, plomo o plata de aniones compatibles no coordinantes; y combinaciones de los cocatalizadores formadores de cationes anteriores. Los cocatalizadores de activación y las técnicas de activación anteriores se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos metálicos para polimerizaciones de olefinas en las siguientes referencias: EP-A-277,003; US 5,153,157; US 5,064,802; US 5,321,106; US 5,721,185; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,883,204; US 5,919,983; US 5,783,512; WO 99/15534 y WO99/42467.

Combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialquil aluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, pueden usarse como cocatalizadores de activación combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico: tris(pentafluorofenil)borano: alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1:1.5 a 1:5:10.

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

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

En un aspecto, los cocatalizadores adecuados pueden estar representados por la siguiente fórmula general:



donde:

L* es una base de Lewis neutra;

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

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

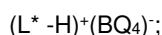
g es un entero de 1 a 3.

Más particularmente, A^{g-} corresponde a la fórmula: [MiQ₄]⁻; donde:

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

5 Q independientemente, en cada caso, se selecciona de hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo halosustituido, hidrocarbiloxi halosustituido, y radicales sililhidrocarbilo halosustituido (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbiloxi perhalogenado sililhidrocarbilo perhalogenado), que tiene cada uno Q hasta 20 carbonos con la condición de que en no más de un caso sea Q haluro. Ejemplos de grupos Q hidrocarbiloóxido adecuados se describen en US-A-5,296,433.

10 En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A⁻. Los cocatalizadores activadores que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores subyacentes al proceso de la presente invención pueden representarse por la siguiente fórmula general:



donde:

15 L* es como se definió previamente;

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

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

20 Las sales de base de Lewis especialmente útiles son las sales de amonio, más preferiblemente las sales de trialkilamonio que contienen uno o más grupos alquilo C₁₂₋₄₀. En este aspecto, por ejemplo, Q en cada caso puede ser un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como cocatalizador de activación incluyen las sales de amonio trisustituidas tales como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,

25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil) amonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil) amonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

30 n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

Benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetraquis(4-(t-butildimetilsilil) -2, 3, 5, 6 tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetraquis(4-(triisopropilsilil) -2, 3, 5, 6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

35 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,

Tetraquis (pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilidocadecilamonio;

Um número de sales de dialquil amonio tales como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil) amonio,

40 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilododecilamonio, y

tetraquis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio;

diversas sales de fosfonio trisustituidas tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilfosfonio, y

5 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;

sales de oxonio disustituidas tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,

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

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

10 sales de sulfonio disustituidas tales como:

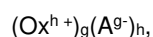
tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-toluil)sulfonio, y

tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilcotadecilsulfonio.

Además de este aspecto, ejemplos de cationes útiles ($L^* -H$)⁺ incluyen, pero no se limitan a, cationes de metildioctadecilamonio, cationes de dimetiloctadecilamonio y cationes de amonio derivados de mezclas de trialquil aminas que contienen uno o dos grupos alquilo C₁₄₋₁₈.

15

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



donde:

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

h es un entero de 1 a 3; y

A^g y g son como se definieron previamente.

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

25

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



donde:

30 $[C]^+$ es una ion carbenio C₁₋₂₀; y

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

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

35 $(Q^1_3Si)^+A^-$

en la que:

Q^1 es hidrocarbilo C₁₋₁₀ y A^- es como se definió anteriormente.

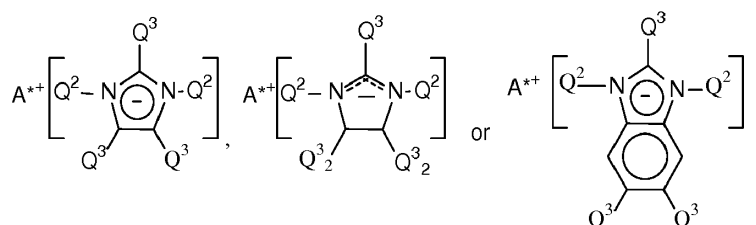
Los cocatalizadores de activación de sales de sililio adecuados incluyen tetraquispentafluorofenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorofenilborato de trietilsililio y aductos sustituidos con éter de los mismos. Las sales de sililio se han descrito previamente de forma genérica en J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1993, 383-384, así como en Lambert, J. B. et al., Organometallics 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición también se describe en la patente de EE.UU. No. 5,625,087.

40

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano también son activadores de catalizadores eficaces que pueden usarse. Tales cocatalizadores se describen en la patente de EE.UU. No. 5,296,433.

5 Los cocatalizadores de activación adecuados incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también denominados aluminóxanos), especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutil aluminio (MMAO) o isobutilalumoxano; Alumoxanos modificados con ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o tri(hidrocarbilo) boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Tales cocatalizadores se describen previamente en las patentes U.S. No. 6,214,760, 10 6,160,146, 6,140,521 y 6,696,379.

Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados genéricamente aniones expandidos, que se describe además en la patente de EE.UU. No. 6,395,671, se puede emplear de forma adecuada para activar los complejos metálicos descritos anteriormente en el presente documento para la polimerización de olefinas. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por los que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, benzimidazolida o bencimidazolida sustituida) se pueden representar como sigue:



en donde:

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

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

Q^2 es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil) alumane).

25 Ejemplos de estos activadores de catalizadores incluyen sales de trihidrocarbilo amonio, especialmente, sales de metildi(alquilo C_{14-20})amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano) imidazolida,

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)borano) imidazolinida,

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

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

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil) alumane)imidazolida,

40 bis(tris(pentafluorofenil) alumane)-2-undecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil) alumane)-2-heptadecilimidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil) alumane)-4,5-bis(undecil) imidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil) alumane)-4,5-bis(heptadecil) imidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil) alumane) imidazolinida,

- 5 bis(tris(pentafluorofenil) alumane) -2-undecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil) alumane) -2-heptadecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil) alumane) -4,5-bis(undecil) imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil) alumane) -4,5-bis(heptadecil) imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil) alumane) -5,6-dimetilbencimidazolidina, y
 10 bis(tris(pentafluorofenil) alumane) -5,6-bis(undecil) bencimidazolidina.

Otros activadores incluyen los descritos en WO 98/07515, tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. También se contemplan combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinación: véase, por ejemplo, EP-A-0 573120, WO 94/07928 y WO 95/14044 y patentes U.S. No. 5,153,157 y 5,453,410. Por ejemplo, y en términos generales, el documento WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalizadores con percloratos, peryodatos y yodatos, incluidos sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento WO 03/10171 describe activadores de catalizadores que son aductos de ácidos de Brønsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalizador se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. No. 5,849,852; 5,859, 653; y 5,869,723, en EP-A-615981, y en WO 98/32775. Todos los activadores de catalizador anteriores, así como cualquier otro activador conocido para catalizadores de complejos de metales de transición, pueden emplearse solos o en combinación en la composición catalizadora subyacente al proceso de la presente invención. Sin embargo, en un aspecto, el cocatalizador puede estar libre de alumoxano. En otro aspecto, por ejemplo, el cocatalizador puede estar libre de cualquier activador designado específicamente, o clase de activadores, como se describe en el presente documento.

- 15 La relación molar de catalizador/cocatalizador empleada generalmente varía de 1:10.000 a 100:1, por ejemplo, de 1:5000 a 10:1, o de 1:1000 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa solo como cocatalizador de activación, puede emplearse en gran cantidad, generalmente al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en una base molar.

- 20 El tris(pentafluorofenil)borano, cuando se usa como cocatalizador de activación, se puede emplear generalmente en una relación molar con respecto al complejo metálico de 0.5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1 lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

- 30 Los productos poliméricos pueden contener al menos alguna cantidad de un polímero que contiene dos o más bloques o segmentos unidos por medio de un remanente de un agente de transporte de doble cabeza. Generalmente, el producto comprende distintas especies de polímeros que tienen diferentes pesos moleculares, siendo idealmente los pesos moleculares mayores múltiplos enteros de los más pequeños. Como regla general, el producto comprende un primer polímero que tiene un primer peso molecular, y al menos alguna cantidad de un segundo polímero que tiene un peso molecular que es aproximadamente un múltiplo entero del peso molecular del primer polímero, donde el entero es igual al número de centros de transporte en el agente de transporte. El polímero recuperado del presente proceso puede terminarse para formar polímeros de tipo convencional, acoplarse mediante el uso de un agente de acoplamiento polifuncional para formar copolímeros multibloque, incluidos copolímeros hiperramificados o dendriméricos, o funcionalizarse mediante conversión de remanentes de los agentes de transporte de doble cabeza. en vinil, hidroxilo, amina, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ionomérico u otros grupos funcionales, de acuerdo con técnicas conocidas.

Métodos de polimerización

- 45 En una realización del proceso de la presente invención, el proceso comprende polimerizar monómeros de olefinas en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas y un agente de transporte de doble cabeza (CSA) como se define aquí anteriormente en un reactor o zona de polimerización, causando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero unido al remanente del agente de transporte de doble cabeza.

- 50 En aún otra realización, el proceso comprende polimerizar monómeros de olefinas en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas y un agente de transporte de doble cabeza como se define aquí anteriormente en un reactor o zona de polimerización, provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial unido con el remanente del agente de transporte de doble cabeza dentro del reactor o zona; descargar el producto de reacción del primer reactor o zona a un segundo reactor o zona de polimerización que opera bajo condiciones de polimerización que se distinguen de las del primer reactor o zona de polimerización; transferir al menos parte del polímero inicial

unido con el remanente del agente de transporte de doble cabeza a un sitio de catalizador activo en el segundo reactor o zona de polimerización por medio de al menos un sitio de transporte restante del agente de transporte de doble cabeza; y llevar a cabo la polimerización en el segundo reactor o zona de polimerización para formar un segundo segmento de polímero unido a parte o todo el polímero inicial por medio de un remanente del agente de transporte de doble cabeza, teniendo el segundo segmento de polímero propiedades de polímero distinguibles de las del segmento de polímero inicial.

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

Se pueden emplear soportes en los presentes métodos, especialmente en polimerizaciones en suspensión o en fase gaseosa. Los soportes adecuados incluyen óxidos metálicos, óxidos metaloides, sólidos, en partículas, de gran superficie específica, o mezclas de los mismos (denominados indistintamente en el presente documento como un óxido inorgánico). Ejemplos incluyen, pero no se limitan a, talco, sílica, alúmina, magnesia, titanía, zirconia, Sn_2O_3 , aluminosilicatos, borosilicatos, arcillas y cualquier combinación o mezcla de los mismos. Los soportes adecuados tienen preferiblemente un área superficial determinada por porosimetría de nitrógeno usando el método B.E.T. de 10 a 1000 m^2/g y preferiblemente de 100 a 600 m^2/g . El tamaño promedio de partícula es típicamente de 0.1 a 500 μm , preferiblemente de 1 a 200 μm , más preferiblemente de 10 a 100 μm .

En una realización, la composición de catalizador y el soporte opcional pueden secarse por aspersion o recuperarse de otra manera en forma sólida, en partículas para proporcionar una composición que se transporta y manipula fácilmente. Los métodos adecuados para secar por aspersion una suspensión que contiene líquido son bien conocidos en la técnica. Las técnicas preferidas para el secado por aspersion de composiciones catalíticas para su uso en el proceso de la presente invención se describen en las patentes U.S. No. 5,648,310 y 5,672,669.

La polimerización se lleva a cabo deseablemente como una polimerización continua, por ejemplo, una polimerización en solución continua, en la que los componentes del catalizador, los monómeros y, opcionalmente, el disolvente, los adyuvantes, los depuradores y los auxiliares de polimerización se suministran continuamente a uno o más reactores o zonas y producto de polímero eliminado continuamente del mismo. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "continuamente", tal como se utilizan en este contexto, se incluyen aquellos procesos en los que hay adiciones intermitentes de reactivos y remoción de productos a pequeños intervalos regulares o irregulares, de tal manera que, con el tiempo, el proceso general es sustancialmente continuo. Mientras que el agente de transporte de doble cabeza y el otro agente o agentes de transporte de cadena (si se usan) se pueden agregar en cualquier momento durante la polimerización, incluso en el primer reactor o zona, a la salida o un poco antes de la salida del primer reactor, entre el primer reactor o zona y cualquier reactor o zona posterior, o incluso únicamente al segundo reactor o zona, si está presente, ambos se añaden típicamente en las etapas iniciales de la polimerización. Si existe alguna diferencia en los monómeros, temperaturas, presiones u otras condiciones de polimerización dentro de un reactor o entre dos o más reactores o zonas conectadas en serie, segmentos de polímero de diferente composición como contenido de comonomero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-regularidad, u otras diferencias químicas o físicas, dentro de la misma molécula se pueden formar en los polímeros. En tal caso, el tamaño de cada segmento o bloque está determinado por las condiciones de reacción del polímero, y típicamente es una distribución más probable de tamaños de polímero.

Si se emplean múltiples reactores, cada uno puede funcionar independientemente bajo condiciones de polimerización de alta presión, en solución, en suspensión o en fase gaseosa. En una polimerización de múltiples zonas, todas las zonas operan bajo el mismo tipo de polimerización, tal como solución, suspensión o fase gaseosa, pero, opcionalmente, en diferentes condiciones de proceso. Para un proceso de polimerización en solución, es deseable emplear dispersiones homogéneas de los componentes del catalizador en un diluyente líquido en el que el polímero es soluble bajo las condiciones de polimerización empleadas. Uno de estos procesos que utiliza una sílica extremadamente fina o un agente dispersante similar para producir una dispersión de catalizador homogénea en la que, normalmente, bien sea el complejo metálico o el cocatalizador son solo poco solubles, se describe en la patente de EE.UU. No. 5,783,512. Usualmente, un proceso de alta presión se lleva a cabo a temperaturas de 100 °C a 400 °C y a presiones superiores a 500 bar (50 MPa). Un proceso de suspensión usa típicamente un diluyente de hidrocarburo inerte y temperaturas desde 0 °C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Por ejemplo, las temperaturas típicas en una polimerización en suspensión son desde 30 °C, generalmente desde 60 °C hasta 115 °C, incluyendo hasta 100 °C, dependiendo del polímero que se esté preparando. Las presiones varían típicamente entre la atmosférica (100 kPa) y 500 psi (3.4 MPa).

En todos los procesos anteriores, generalmente se emplean condiciones de polimerización continuas o sustancialmente continuas. El uso de tales condiciones de polimerización, especialmente los procesos de

polimerización en solución continuas, permite el uso de temperaturas elevadas del reactor que dan como resultado la producción económica de los copolímeros de bloques con altos rendimientos y eficiencias.

5 El catalizador se puede preparar como una composición homogénea mediante la adición del complejo metálico requerido o de múltiples complejos a un disolvente en el que se llevará a cabo la polimerización, o en un diluyente compatible con la mezcla de reacción final. El cocatalizador o activador deseado y el agente de transporte pueden combinarse con la composición de catalizador antes, simultáneamente con o después de la combinación del catalizador con los monómeros a polimerizar y cualquier diluyente de reacción adicional.

10 En todo momento, los ingredientes individuales, así como cualquier composición de catalizador activo, están protegidos del oxígeno, la humedad y otros venenos del catalizador. Por lo tanto, los componentes del catalizador, el agente de transporte de doble cabeza y los catalizadores activados se preparan y almacenan en una atmósfera libre de oxígeno y humedad, generalmente bajo un gas inerte seco, tal como nitrógeno.

15 Un medio de ejemplo para llevar a cabo tal proceso de polimerización es el siguiente. En uno o más reactores de tanque o de bucle bien agitados que operan bajo condiciones de polimerización en solución, los monómeros que se van a polimerizar se introducen de forma continua, junto con cualquier disolvente o diluyente en una parte del reactor. El reactor contiene una fase líquida relativamente homogénea compuesta sustancialmente por monómeros, junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. Los disolventes preferidos incluyen hidrocarburos C₄₋₁₀ o mezclas de los mismos, especialmente alcanos tales como hexano o mezclas de alcanos, así como uno o más de los monómeros empleados en la polimerización. Ejemplos de reactores de bucle adecuados y una variedad de condiciones operativas adecuadas para su uso, incluido el uso de reactores de bucle múltiple, que funcionan en serie, se encuentran en las patentes U.S. No. 5,977,251, 6,319,989 y 6,683,149.

20 El catalizador, junto con el cocatalizador y el agente de transporte de doble cabeza se introducen de forma continua o intermitente en la fase líquida del reactor o en cualquier porción reciclada de la misma en un mínimo de una ubicación. La temperatura y la presión del reactor pueden controlarse, por ejemplo, ajustando la relación disolvente/monómero o la velocidad de adición del catalizador, así como mediante el uso de serpentines de enfriamiento o calentamiento, camisas o ambos. La velocidad de polimerización se puede controlar mediante la velocidad de adición del catalizador. El contenido de un monómero dado en el producto polimérico está influenciado por la relación de monómeros en el reactor, que se controla manipulando las velocidades de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, controlando otras variables de polimerización tales como la temperatura, la concentración de monómero o mediante el agente de transporte de doble cabeza mencionado anteriormente, o un agente de terminación de cadena tal como hidrógeno, como se conoce en la técnica.

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

30 El producto polimérico resultante se recupera evaporando de manera instantánea los componentes volátiles de la mezcla de reacción tales como monómeros residuales o diluyentes a presión reducida y, si es necesario, llevando a cabo una desvolatilización adicional en un equipo tal como una extrusora desvolatilizadora. En un proceso continuo, el tiempo medio de residencia del catalizador y el polímero en el reactor es generalmente de 5 minutos a 8 horas, por ejemplo, de 10 minutos a 6 horas.

35 Alternativamente, la polimerización anterior puede llevarse a cabo en un reactor de flujo pistón, opcionalmente con un monómero, catalizador, agente de transporte de doble cabeza, temperatura u otro gradiente establecido entre diferentes zonas o regiones de las mismas, además opcionalmente acompañado por la adición separada de catalizadores y/o agente de transporte de cadena, y operando bajo condiciones de polimerización adiabáticas o no adiabáticas.

40 La composición de catalizador también puede prepararse y emplearse como un catalizador heterogéneo adsorbiendo los componentes requeridos en un sólido en partículas inorgánico u orgánico inerte, como se describió previamente. Por ejemplo, se puede preparar un catalizador heterogéneo coprecipitando el complejo metálico y el producto de reacción de un compuesto inorgánico inerte y un activador que contiene hidrógeno activo, especialmente el producto de reacción de un compuesto de tri(alquilo C₁₋₄)aluminio y una sal de amonio de un hidroxialtrilis(pentafluorofenil)borato, tal como una sal de amonio de (4-hidroxi-3,5-diterciariobutilfenil) tris(pentafluorofenil)borato. Cuando se prepara en forma heterogénea o soportada, la composición catalítica se puede emplear en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polimérico es sustancialmente insoluble. Generalmente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos con menos de 5 átomos de carbono. Si se desea, se pueden usar hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano en su totalidad

o en parte como diluyente. Al igual que con una polimerización en solución, el comonomero de α -olefina o una combinación de diferentes monómeros de α -olefina se puede usar en su totalidad o en parte como diluyente. Lo más preferiblemente, al menos una parte principal del diluyente comprende el monómero o los monómeros de α -olefina que se van a polimerizar.

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

- 10 Los procesos de polimerización en fase gaseosa adecuados para su uso en la presente invención son sustancialmente similares a los procesos conocidos utilizados comercialmente a gran escala para la fabricación de polipropileno, copolímeros de etileno/ α -olefina y otros polímeros de olefina. El proceso en fase gaseosa empleado puede ser, por ejemplo, del tipo que emplea un lecho agitado mecánicamente o un lecho fluidizado con gas como zona de reacción de polimerización. Se prefiere el proceso en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor de polimerización cilíndrico vertical que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero soportadas o suspendidas sobre una placa perforada o rejilla de fluidización, mediante un flujo de gas de fluidización. Los procesos en fase gaseosa adecuados que son adaptables para su uso en el proceso de la presente invención se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. Nos. 4,588,790; 4,543,399; 5,352,749; 5,436,304; 5,405,922; 5,462,999; 5,461,123; 5,453,471; 5,032,562; 5,028,670; 5,473,028; 5,106,804; 5,556,238; 5,541,270; 5,608,019; y 5,616,661.

- 20 El uso de derivados funcionalizados de polímeros también se describe en este documento. Ejemplos incluyen polímeros metalados en los que el metal es el remanente del catalizador o agente de transporte de cadena empleado, así como otros derivados del mismo. Debido a que una fracción sustancial del producto polimérico que sale del reactor se termina con el agente de transporte de doble cabeza, la funcionalización adicional es relativamente fácil. La especie polimérica metalada se puede utilizar en reacciones químicas bien conocidas, tal como las adecuadas para otros compuestos del Grupo 1 de alquil-aluminio, alquil-galio, alquil-zinc o alquil- para formar amina, hidroxilo, epoxi, silano, vinílico, y otros productos poliméricos terminados funcionalizados. Ejemplos de técnicas de reacción adecuadas que se pueden adaptar para su uso en el presente documento se describen en Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", vol. 1 y 2, (1980), y otros textos estándar en síntesis organometálica y orgánica.

Productos poliméricos

- 30 Utilizando los procesos de polimerización descritos aquí, se preparan fácilmente copolímeros de bloque de uno o más monómeros de olefina que tienen la distribución de peso molecular estrecha especificada. Los polímeros deseables comprenden, en forma polimerizada, al menos un monómero seleccionado de etileno, propileno y 4-metil-1-penteno. Muy deseablemente, los polímeros son interpolímeros que comprenden, en forma polimerizada, etileno, propileno o 4-metil-1-penteno y al menos un comonomero de α -olefina C_{2-20} diferente y, opcionalmente, uno o más comonomeros copolimerizables adicionales. Los comonomeros adecuados se seleccionan de diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados, compuestos vinilideno aromáticos y combinaciones de los mismos. Los polímeros generalmente preferidos son interpolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Deseablemente, las composiciones poliméricas tienen un contenido de etileno del 1 al 99 por ciento, un contenido de dieno del 0 al 10 por ciento y un contenido de estireno y/o contenido de α -olefina C_{3-8} de 99 a 1 por ciento, con base en el peso total del polímero. Típicamente, los polímeros tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) de 10,000 a 2,500,000.

- 40 Los polímeros preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden tener un índice de fusión, I_2 , de 0.01 a 2000 g/10 minutos, típicamente de 0.01 a 1000 g/10 minutos, más típicamente de 0.01 a 500 g/10 minutos, y especialmente de 0.01 a 100 g/10 minutos. Deseablemente, los polímeros pueden tener pesos moleculares, M_w , de 1,000 g/mol a 5,000,000 g/mol, típicamente de 1000 g/mol a 1,000,000, más típicamente de 1000 g/mol a 500,000 g/mol, y especialmente de 1,000 g/mol a 300,000 g/mol. La densidad de los polímeros puede ser de 0.80 a 0.99 g/cm³ y típicamente, para polímeros que contienen etileno, de 0.85 g/cm³ hasta 0.97 g/cm³.

- 50 Los polímeros se pueden diferenciar de los copolímeros aleatorios convencionales, mezclas físicas de polímeros y copolímeros de bloques preparados mediante adición secuencial de monómeros, catalizadores fluxionales, o mediante técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica, entre otras cosas, por sus distribuciones de peso molecular estrechas. En este aspecto, por ejemplo, la composición polimérica preparada de acuerdo con el proceso de la presente invención puede caracterizarse por un índice de polidispersidad (PDI) de 1.5 a 3.0. Por ejemplo, el índice de polidispersidad (PDI) de la composición polimérica puede ser de 1.5 a 2.8, de 1.5 a 2.5 o de 1.5 a 2.3.

- 55 Las regiones o bloques separados dentro de cada polímero son relativamente uniformes, dependiendo de la uniformidad de las condiciones del reactor, y químicamente distintas entre sí. Es decir, la distribución de comonomeros, la tacticidad u otra propiedad de los segmentos dentro del polímero son relativamente uniformes dentro del mismo bloque o segmento. Sin embargo, la longitud promedio de los bloques puede ser una distribución estrecha, pero no es necesariamente así. La longitud de bloque promedio también puede ser una distribución más probable.

De manera deseable, estos interpolímeros se pueden caracterizar por bloques terminales o segmentos de polímero que tienen mayor tacticidad o cristalinidad que al menos algunos bloques o segmentos restantes. Incluso más

deseablemente, el polímero puede ser un copolímero tribloque que contiene un bloque o segmento polimérico central que es relativamente amorfo o incluso elastomérico.

5 Se puede formular una composición polimérica que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico, preferiblemente un homopolímero de etileno o de propileno y/o un copolímero de etileno o propileno con uno o más comonómeros copolimerizables, y (2) un polímero o combinación de polímeros preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención.

10 Los productos poliméricos de la invención incluyen combinaciones de dos o más polímeros que comprenden regiones o segmentos (bloques) de diferente composición química. Además, al menos uno de los constituyentes de la combinación de polímeros puede contener un grupo de enlace que es el remanente de un agente de transporte de doble cabeza, lo que hace que el polímero posea ciertas propiedades físicas.

15 Se pueden incorporar de manera útil diversos aditivos a las presentes composiciones en cantidades que no disminuyan las propiedades de la composición resultante. Estos aditivos incluyen, por ejemplo, agentes de refuerzo, agentes de relleno que incluyen materiales conductores y no conductores, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizadores de calor y luz, colorantes, extensores, reticulantes, agentes de expansión, plastificantes, retardadores de llama, agentes antigoteo, lubricantes, aditivos deslizantes, adyuvantes antibloqueo, anti-degradantes, suavizantes, ceras y pigmentos, incluyendo combinaciones de los mismos.

Aplicaciones y usos finales

20 Estos productos poliméricos y mezclas que comprenden estos productos poliméricos se emplean de manera útil en la preparación de artículos sólidos, tales como molduras, películas, láminas y objetos espumados mediante moldeo, extrusión u otros procesos, y son útiles como componentes o ingredientes en adhesivos, laminados, mezclas poliméricas y otros usos finales. Los productos resultantes también se pueden utilizar en la fabricación de componentes para automóviles, tales como perfiles, parachoques y molduras; materiales de embalaje; aislamiento de cables eléctricos; y muchas otras aplicaciones. La composición polimérica se puede emplear en una variedad de procesos de fabricación de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, incluidos objetos que contienen al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa en una película de múltiples capas, preparada por procesos de fundición, soplado, calandrado, recubrimiento por extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones termoplásticas que contienen los polímeros preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención, incluyen mezclas con otros polímeros y aditivos naturales o sintéticos, incluidos los agentes de refuerzo, agentes de relleno, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizadores de luz y calor, colorantes, extendedores, reticulantes, agentes espumantes, plastificantes, retardadores de llama, agentes anti-goteo, lubricantes, aditivos deslizantes, auxiliares antibloqueo, antidegradantes, suavizantes, ceras y pigmentos, mencionados anteriormente.

35 Las fibras que se pueden preparar a partir de los presentes polímeros o mezclas incluyen fibras cortadas, estopa, multicomponente, funda/núcleo, trenzado y monofilamento. Los procesos de formación de fibras adecuados incluyen técnicas de fusión por soplado, hilatura, como se describe en las patentes U.S. Nos. 4,430,563; 4,663,220; 4,668,566; y 4,322,027, fibras hiladas en gel como se describe en la patente de EE.UU. No. 4,413,110, telas tejidas y no tejidas, tales como se describe en la patente de EE.UU. No. 3,485,706, o estructuras hechas de tales fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoformados, formas extrudidas, incluyendo extrusiones y coextrusiones de perfiles, artículos calandrados e hilos o fibras estirados, retorcidos o rizados. Los nuevos polímeros descritos en el presente documento también son útiles para operaciones de recubrimiento de alambres y cables, así como en extrusión de láminas para operaciones de conformado al vacío y conformado de artículos moldeados, incluido el uso de moldeo por inyección, proceso de moldeo por soplado o procesos de rotomoldeo. Las composiciones que contienen los polímeros de olefina también se pueden formar en artículos fabricados, tales como los mencionados anteriormente, usando técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales que son bien conocidas por los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefinas.

50 También se pueden formar dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los presentes polímeros o formulaciones que los contienen. Las espumas espumadas que contienen los polímeros descritos en este documento también se pueden formar usando, por ejemplo, el proceso descrito en WO 04/021622. Los polímeros también pueden reticularse mediante cualquier medio conocido, tal como mediante el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulación. Los polímeros también pueden modificarse químicamente, tal como mediante injerto (por ejemplo, mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

55 Los polímeros adecuados para mezclar con los polímeros preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, incluidos polímeros naturales y sintéticos. Polímeros de ejemplo para mezclar incluyen polipropileno (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno, incluyendo LDPE de radicales libres de alta presión, Ziegler Natta LLDPE, PE de metaloceno, incluyendo múltiples PE del reactor (mezclas "en el reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tal como los productos descritos en la patente de EE.UU.

Nos. 6,545,088; 6,538,070; 6,566,446; 5,844,045; 5,869,575; y 6,448,341, etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogéneos tales como plastómeros y elastómeros de olefina, copolímeros a base de etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la denominación comercial VERSIFY™ disponible de The Dow Chemical Company y VISTAMAXX™ disponible de ExxonMobil) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que contienen la presente composición de polímero.

Las combinaciones se pueden preparar mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura alrededor o por encima de la temperatura del punto de fusión de uno o ambos componentes. Para la mayoría de las composiciones, esta temperatura puede estar por encima de 130 °C, 145 °C o incluso por encima de 150 °C. Puede emplearse un equipo típico de mezclado o amasado de polímeros que sea capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y plastificar la mezcla por fusión. Estos incluyen molinos, amasadoras, extrusoras (tanto de tornillo simple como de tornillo doble), mezcladoras Banbury y calandrias. La secuencia de mezcla y el método pueden depender de la composición final. También se puede emplear una combinación de mezcladoras discontinuas Banbury y mezcladoras continuas, tal como una mezcladora Banbury seguida de una mezcladora de molino seguida de una extrusora.

Las composiciones de mezcla pueden contener aceites de procesamiento, plastificantes y coadyuvantes de procesamiento. Algunos aceites de procesamiento de caucho y aceites de procesamiento parafínicos, nafténicos o aromáticos son todos adecuados para su uso. Generalmente, se emplean de 0 a 150 partes, más típicamente de 0 a 100 partes y más típicamente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de la composición polimérica total. Cantidades más elevadas de aceite pueden tender a mejorar el procesamiento del producto resultante a expensas de algunas propiedades físicas. Los auxiliares de procesamiento adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de zinc, (poli)alcoholes que incluyen glicoles, éteres de (poli)alcohol, que incluyen éteres de glicol, (poli)ésteres, que incluyen éteres de (poli)glicol, y sus derivados de sales metálicas, especialmente de metales del Grupo 1 o 2 o de zinc.

Las composiciones también pueden contener anti-ozonantes y antioxidantes que son conocidos por un experto en la técnica. Los anti-ozonantes pueden ser protectores físicos, tal como materiales cerosos que salen a la superficie y protegen la pieza del oxígeno u ozono, o pueden ser protectores químicos que reaccionan con oxígeno u ozono. Los protectores químicos adecuados incluyen fenoles estirenados, fenol octilado butilado, di(dimetilbencil) fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados de p-cresol y dicitlopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, y antioxidantes de tioéster, y mezclas de los mismos. Algunos nombres comerciales representativos de tales productos son el antioxidante Wingstay™ S, el antioxidante Polystay™ 100, el antioxidante Polystay™ 100 AZ, el antioxidante Polystay™ 200, el antioxidante Wingstay™ L, el antioxidante Wingstay™ LHLS, el antioxidante Wingstay™ K, el antioxidante Wingstay™ 29, antioxidante Wingstay™ SN-1 y antioxidantes Irganox™. En algunas aplicaciones, los antioxidantes y antiozonantes usados típicamente no mancharán ni migrarán.

Para proporcionar estabilidad adicional contra la radiación UV, también se pueden usar estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) y absorbentes de UV. Ejemplos adecuados incluyen Tinuvin™ 123, Tinuvin™ 144, Tinuvin™ 622, Tinuvin™ 765, Tinuvin™ 770 y Tinuvin™ 780, disponibles en Ciba Specialty Chemicals, y Chemisorb™ T944, disponible en Cytex Plastics, Houston, TX, EE.UU. Se puede incluir adicionalmente un ácido de Lewis con un compuesto HALS para lograr una calidad de superficie superior, como se describe en la patente US 6,051,681.

Para algunas composiciones, se pueden emplear procesos de mezcla adicionales para predispersar los antioxidantes, anti-ozonantes, pigmentos, absorbentes de UV y/o estabilizadores de luz para formar una mezcla madre y, posteriormente, para formar mezclas de polímeros a partir de la misma.

Ciertas composiciones, especialmente aquellas que contienen el remanente de un comonomero de dieno conjugado, pueden reticularse posteriormente para formar composiciones curadas. Los agentes de reticulación adecuados (también denominados agentes de curado o vulcanización) para tal uso incluyen compuestos basados en azufre, basados en peróxido o basados en fenólicos. En la técnica se encuentran ejemplos de los materiales anteriores, incluidos en las patentes de EE.UU. Nos. 3,758,643; 3,806,558; 5,051,478; 4,104,210; 4,130,535; 4,202,801; 4,271,049; 4,340,684; 4,250,273; 4,927,882; 4,311,628; y 5,248,729.

Cuando se emplean agentes de curado con base en azufre, también se pueden usar aceleradores y activadores de curado. Los aceleradores se utilizan para controlar el tiempo y/o la temperatura necesarios para la vulcanización dinámica y para mejorar las propiedades del artículo reticulado resultante. En un caso, se usa un solo acelerador o acelerador primario. El o los aceleradores primarios se pueden usar en cantidades totales que varían de 0.5 y 4, típicamente entre 0.8 y 1.5 partes por cien (phr), con base en el peso total de la composición. En otra realización, se podrían usar combinaciones de un acelerador primario y secundario, usándose el acelerador secundario en cantidades más pequeñas, tales como de 0.05 a 3 partes por cien (phr), para activar y mejorar las propiedades del artículo curado. Las combinaciones de aceleradores generalmente producen artículos que tienen propiedades algo mejores que las producidas por el uso de un solo acelerador. Además, pueden usarse aceleradores de acción retardada que no se vean afectados por las temperaturas normales de procesamiento, pero que produzcan un curado satisfactorio a las temperaturas de vulcanización ordinarias. También se pueden utilizar retardadores de vulcanización. Los tipos

5 adecuados de aceleradores que pueden usarse son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. En un caso, típicamente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario es típicamente un compuesto de guanidina, ditiocarbarnato o tiuram. También se pueden usar ciertos auxiliares de procesamiento y activadores de curado tales como ácido esteárico y ZnO. Cuando se usan agentes de curado a base de peróxido, se pueden usar coactivadores o coagentes en combinación con ellos. Los coagentes adecuados incluyen triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialilo (TAC), isocianurato de trialilo (TAIC), entre otros. El uso de reticulantes de peróxido y coagentes opcionales utilizados para la vulcanización dinámica parcial o completa son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la publicación "Peroxide Vulcanization of Elastomers", Vol. 74, No 3, julio-agosto de 2001.

10 El grado de reticulación en una composición curada se puede medir disolviendo la composición en un disolvente durante una duración especificada y calculando el porcentaje de gel o caucho inextraíble. El porcentaje de gel normalmente aumenta al aumentar los niveles de reticulación. Para los artículos curados, el porcentaje de contenido de gel está deseablemente en el intervalo del 5 al 100 por ciento.

15 Las presentes composiciones y mezclas de las mismas también pueden poseer de forma única propiedades mejoradas de resistencia a la fusión debido a la presencia del componente de alto peso molecular y una distribución única del peso molecular, lo que permite que las presentes composiciones y mezclas de las mismas se empleen de manera útil en aplicaciones de espuma y termoformado donde se desea una alta resistencia a la fusión

20 Las composiciones termoplásticas también pueden contener agentes de relleno orgánicos o inorgánicos u otros aditivos, tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (que incluyen nailon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras metálicas, alambre, malla, escamas o partículas, silicatos, fosfatos o carbonatos en capas expandibles, tales como arcillas, mica, sílica, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, fibras cortas de carbono, fibras de carbono, nanopartículas que incluyen nanotubos y no fibras, wollastonita, grafito, zeolitas y cerámicas, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o titanias. También se pueden emplear aceites a base de silano u otros agentes de acoplamiento para una mejor unión de los agentes de relleno. Los aditivos adicionales adecuados incluyen agentes de pegajosidad; aceites, incluidos los aceites parafínicos o nafténicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluidos otros polímeros de acuerdo con esta descripción.

25 Las composiciones poliméricas, incluidas las mezclas anteriores, pueden procesarse mediante técnicas de moldeo convencionales tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo en hueco, sobremoldeo, moldeo por inserción, moldeo por soplado y otras técnicas. Las películas, incluidas las películas multicapa, pueden producirse mediante procesos de fundición o de tensado, incluidos los procesos de película soplada.

Aspectos adicionales

30 En una realización del proceso de la presente invención, las reacciones pueden realizarse en un reactor discontinuo con etileno y propileno, por ejemplo, junto con un catalizador activado. El etileno tiene una reactividad sustancialmente mayor que el propileno en tales polimerizaciones; por lo tanto, el propileno típicamente se agrega en exceso y la reacción se lleva a cabo más allá del consumo total del etileno. En este aspecto, la morfología final del polímero se caracteriza por contener un segmento de caucho de etileno/propileno con propileno isotáctico en cada extremo.

35 Además, se pueden usar reactivos tales como dietil zinc u otras unodades estructurales CSA de sitio único en cantidades variables en realizaciones del proceso de la presente invención para crear inhomogeneidad en el polímero. En este aspecto, la cantidad relativa de inhomogeneidad puede controlarse añadiendo más o menos dietil zinc al reactor. Pueden añadirse bloques adicionales al final del polímero mediante, por ejemplo, la adición de otro monómero o transfiriendo la mezcla de reacción a otro reactor.

40 Generalmente, y dentro de los límites que plantea la definición de CSA de doble cabeza que tiene la fórmula $R^1[M^A-R^2]_nM^A R^1$, y como se describe en el presente documento anteriormente, los CSA de zinc de doble cabeza se pueden preparar a partir de cualquier estructura precursora que contenga dos grupos vinilo terminales, y se pueden usar para polimerización.

45 Los CSA de zinc de doble cabeza también se pueden preparar a partir de cualquier estructura precursora que contenga dos grupos haluro de alquilo.

50 En una realización del proceso de la presente invención, el catalizador y activador (o catalizador activado) y CSA se alimentan a un reactor continuo que contiene etileno y propileno en exceso, que se polimerizan para formar un caucho. El reactor continuo puede introducirse en un tubo en el que bien sea se elimina o se consume el etileno y se forma polipropileno cristalino. Esta polimerización de propileno procede a formar un tribloque compuesto por un bloque intermedio de caucho, cubierto en cada extremo con un bloque final de polipropileno cristalino. El proceso también se puede ejecutar en múltiples reactores por lotes para formar multibloques. Por ejemplo, se esperaría que ejecutar el proceso en dos reactores condujera a un tribloque simétrico. El proceso también se puede ejecutar en un solo reactor donde el entorno del reactor se puede cambiar durante o a lo largo de la polimerización, permitiendo la formación de diferentes tipos de polímeros de olefinas. Generalmente, los procesos, métodos y CSA descritos en el presente documento pueden extenderse a una variedad de monómeros para producir copolímeros multibloques que abarcan

una amplia distribución de propiedades de la composición polimérica.

Métodos de prueba

En relación con la descripción anterior y los ejemplos que siguen, se pueden emplear las siguientes técnicas analíticas para caracterizar el polímero resultante.

5 Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares se determinan mediante técnicas de análisis óptico, incluida la cromatografía de permeación en gel desconvolucionado acoplado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) como es descrito por Rudin, A., "Modern Methods of Polymer Characterization", John Wiley & Sons, Nueva York (1991) págs. 103-112.

10 Método CRYSTAF estándar

Las distribuciones de ramificación se determinan mediante fraccionamiento por análisis de cristalización (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en PolymerChar, Valencia, España. Las muestras se disuelven en 1,2,4 triclorobenceno a 160 °C (0.66 mg/ml) durante 1 hora y se estabilizan a 95 °C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo oscilan entre 95 y 30 °C a una velocidad de enfriamiento de 0.2 °C/min. Se utiliza un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de la solución de polímero. La concentración soluble acumulada se mide cuando el polímero cristaliza mientras se reduce la temperatura. El derivado analítico del perfil acumulativo refleja la distribución de ramificación de cadena corta del polímero. La temperatura máxima y el área de CRYSTAF se identifican mediante el módulo de análisis de picos incluido en el software CRYSTAF (Versión 2001. b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de búsqueda de picos CRYSTAF identifica una temperatura pico como un máximo en el dW/dT y el área entre las mayores inflexiones positivas a cada lado del pico identificado en la curva derivada.

Método estándar DSC

Los resultados de la calorimetría de barrido diferencial se determinan utilizando un modelo TAI Q1000 DSC equipado con un accesorio de refrigeración RCS y un muestreador automático. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se prensa en una película delgada y se funde en la prensa a 175 °C y luego se enfría al aire a temperatura ambiente (25 °C). Aproximadamente 10 mg de material en forma de un disco de 5-6 mm de diámetro se pesan con precisión y se colocan en una bandeja de aluminio (aproximadamente 50 mg) que luego se cierra con un pliegue. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente hasta 180 °C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos para eliminar cualquier historial térmico anterior. Después, la muestra se enfría hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantiene a -40 °C durante 3 minutos. A continuación, la muestra se calienta hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento.

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

35 Método GPC

El sistema cromatográfico de permeación en gel consiste bien sea en un instrumento Polymer Laboratories Modelo PL-210 o Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140 °C. Se utilizan tres columnas Mixed-B de 10 micrones de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0.1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección utilizado es de 100 microlitros y el caudal es 1.0 ml/minuto.

La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con 21 estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular con pesos moleculares que van de 580 a 8,400,000, dispuestos en 6 mezclas "cóctel" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los estándares se adquieren de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1,000,000 y 0.05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1,000,000. Los estándares de poliestireno se disuelven a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de estándares estrechos se procesan primero y en orden decreciente del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0.431 (M_{\text{poliestireno}})$. Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan utilizando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0.

Densidad

La medición de la densidad se realiza de acuerdo con ASTM D 1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora

después del prensado de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Módulo de flexión/secante

Las muestras se moldean por compresión usando ASTM D 1928. Los módulos de flexión y secante al 2 por ciento se miden de acuerdo con ASTM D-790.

5 Análisis mecánico dinámico (DMA)

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se mide en discos moldeados por compresión formados en una prensa caliente a 180 °C a una presión de 10 MPa durante 5 minutos y luego se enfría con agua en la prensa a 90 °C/min. Las pruebas se llevan a cabo utilizando un reómetro de deformación controlada ARES (instrumentos TA) equipado con dispositivos en cantiléver dobles para pruebas de torsión.

- 10 Se presiona una placa de 1.5 mm y se corta en una barra de dimensiones 32 mm × 12 mm. La muestra se sujeta en ambos extremos entre dispositivos separados por 10 mm (separación de agarre ΔL) y se somete a sucesivas etapas de temperatura desde -100 °C hasta +200 °C (5 °C por etapa). A cada temperatura, el módulo de torsión G' se mide a una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de deformación entre 0.1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que el par de torsión es suficiente y que la medición permanece en el régimen lineal.
- 15 Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo de auto-tensión) para evitar la holgura en la muestra cuando se produce la expansión térmica. Como consecuencia, la separación de agarre ΔL aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o ablandamiento de la muestra de polímero. La prueba se detiene a la temperatura máxima o cuando el espacio entre los accesorios alcanza los 65 mm.

Propiedades de fusión

- 20 El caudal en estado fundido (MFR) e índice de fusión (MI o I_2) se miden de acuerdo con ASTM D1238, condición 190 °C/2.16 kg.

Fraccionamiento de elución con aumento de temperatura analítica (ATREF)

- 25 El análisis de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura analítico (ATREF) se realiza de acuerdo con el método descrito en la patente de EE.UU. No. 4,798,081. La composición que se va a analizar se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20 °C a una velocidad de enfriamiento de 0.1 °C/min. La columna está equipada con un detector de infrarrojos. A continuación, se genera una curva de cromatograma ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) desde 20 °C hasta 120 °C a una velocidad de 1.5 °C/min.
- 30 A menos que se indique otra cosa, cuando se describe o reivindica un intervalo de cualquier tipo, por ejemplo, un intervalo de pesos moleculares o valores de un parámetro tales como N, se pretende describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podría abarcar razonablemente, incluyendo cualquier subintervalo incluido en el mismo. Por ejemplo, cuando los Solicitantes describen o reivindican que un valor de N puede ser 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 o mayor, la intención de los Solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podría abarcar, de acuerdo con la descripción en este documento, incluyendo cualquier intervalo, subintervalo o combinación de intervalos comprendidos en el mismo. En consecuencia, los Solicitantes se reservan el derecho de estipular o excluir a cualquier miembro individual de tal grupo, incluidos los subintervalos o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que puedan reivindicarse de acuerdo con un intervalo o de cualquier manera similar, si es para cualquier motivo por el que los Solicitantes elijan reivindicar menos de la medida total de la descripción, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia que los Solicitantes desconocen en el momento de la presentación de la solicitud.
- 40

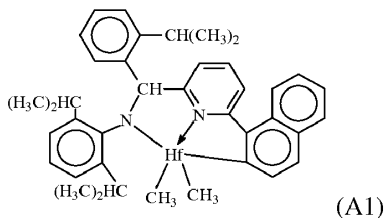
Ejemplos

- 45 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención y no deben interpretarse como limitantes. El término "toda la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, el término "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25 °C, y el término "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla obtenida comercialmente de hidrocarburos alifáticos C_{6-9} disponibles bajo la denominación comercial Isopar E®, de ExxonMobil Chemicals Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto en este documento no se ajuste a la representación estructural del mismo, prevalecerá la representación estructural. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de cribado se llevan a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco utilizando técnicas de caja seca (cabina de guantes), incluidas las reacciones de ejecución completamente dentro de una caja seca bajo una atmósfera de nitrógeno. Todos los disolventes utilizados son de grado HPLC y se secan antes de su uso.
- 50

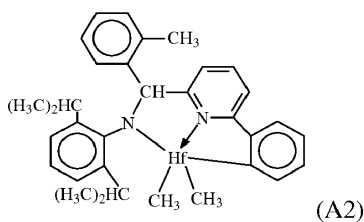
MMAO se refiere a metilalumoxano modificado, un metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponible comercialmente de AkzoNobel Corporation.

Los siguientes catalizadores y cocatalizadores se pueden usar de acuerdo con el proceso de la presente invención.

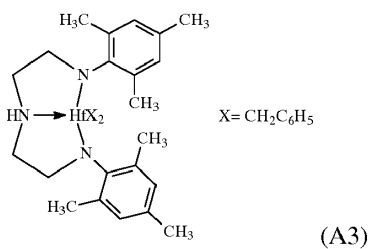
Catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil) (α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las enseñanzas de WO 03/40195, US-A-2003/0204017 y WO 04/24740.



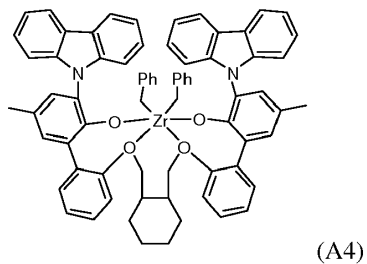
- 5 **Catalizador (A2)** es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil) (1,2-fenilen-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las enseñanzas de WO 03/40195, US-A-2003/0204017 y WO 04/24740.



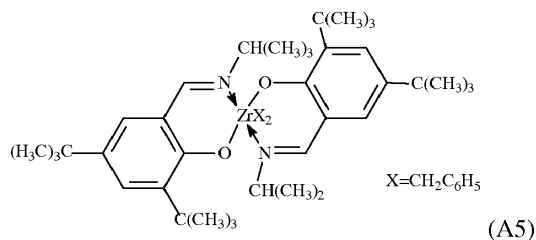
Catalizador (A3) es bis [N,N'''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)-etilendiamina]hafnio dibencilo.



- 10 **Catalizador (A4)** es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV) dibencilo, preparado sustancialmente de acuerdo con a las enseñanzas de la patente de EE.UU. No. 6,897,276.

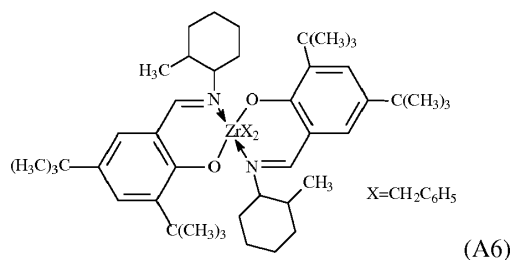


Catalizador (A5) es (bis-(1-metiletil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)-zirconio dibencilo.



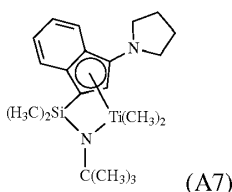
- 15 La preparación del catalizador (A5) se realiza de acuerdo con WO 2007/035493.

Catalizador (A6) es bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil) immino) zirconio dibencilo.

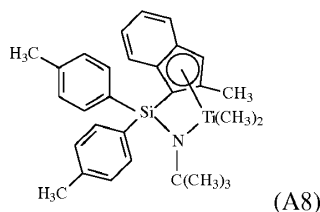


La preparación del catalizador (A6) se realiza de acuerdo con WO 2007/035493.

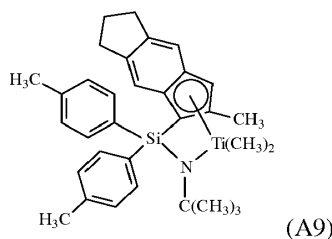
5 **Catalizador (A7)** es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanetitanio dimetilo preparado sustancialmente de acuerdo con las técnicas de la patente US 6,268,444.



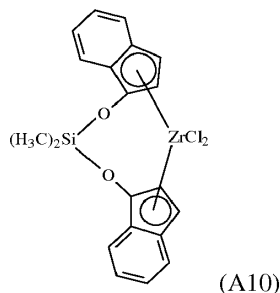
Catalizador (A8) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanetitanio dimetilo preparado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas de US-A-2003/004286.



10 **Catalizador (A9)** es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il)silanetitanio dimetilo preparado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas de US-A-2003/004286.



Catalizador (A10) es dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(indeno-1-il)zirconio disponible de Sigma-Aldrich.



15 **Cocatalizador 1** Una mezcla de sales de metildi(alquilo C₁₄₋₁₈)amonio de tetrakis(pentafluorofenil)borato (también denominado borato de armeanio), preparadas por reacción de una trialkilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li [B(C₆F₅)₄], sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. No. 5,919,9883, Ej. 2.

Cocatalizador 2 Sal de alquildimetilamonio C₁₄₋₁₈ mixta de bis(tris(pentafluorofenil)-aluminio)-2-undecilimidazolida, preparada de acuerdo con la patente de EE.UU. No. 6,395,671, Ej. 16.

Ejemplo 1

Preparación y caracterización de un agente de transporte de cadena de zinc de doble cabeza

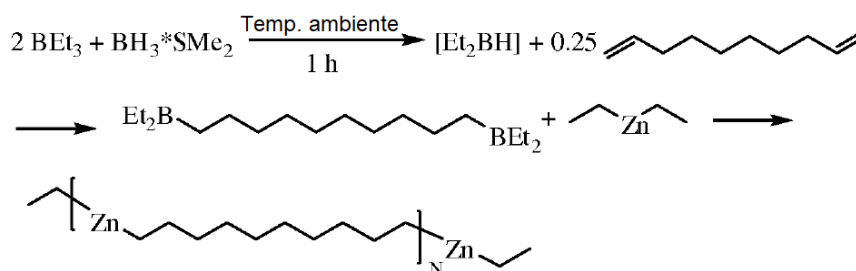
5 Et[Zn(CH₂)₁₀]_NZnEt

Con referencia al Esquema 3, se pesa una muestra de trietilborano (6.2 g, 63 mmol) en un frasco de vidrio de 118.3 ml (4 oz). Se agrega una barra de agitación recubierta con PTFE y se inicia la agitación. Se añade lentamente borano (3.0 ml de complejo de sulfuro de dimetilo puro, 32 mmol) al líquido agitado. El líquido incoloro resultante se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, tiempo después de lo cual el líquido se enfría hasta -40 °C y se agrega lentamente 1,9-decadieno (2.9 ml, 16 mmol). Se deja que la temperatura de la solución aumente lentamente hasta temperatura ambiente y se continúa agitando durante 1 hora. Se toman espectros de RMN del material crudo, lo que demuestra el consumo completo de la olefina. Se elimina el exceso de dietilborano in vacuo para dejar un aceite incoloro. La mezcla se enfría hasta -40 °C en un congelador. A continuación, se retira entonces la mezcla y se añade gota a gota a la mezcla dietil zinc (5.8 g, 47 mmol) que se ha preenfriado hasta -40°C. Se observa que se forma una cantidad significativa de sólido blanco en el frasco a medida que se agrega dietil zinc. La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente, después de lo cual se observa un sólido gris en la mezcla de reacción. Se agrega tolueno (aproximadamente 30 ml) y la mezcla se agita mientras se calienta a 55 °C para disolver el producto. La mezcla se decanta y la solución se filtra a través de una frita de 0.45 µm (micrómetros). La solución se coloca en un congelador a -40 °C. El sólido blanco se aísla y se seca al vacío. El sólido se vuelve a disolver en 20 ml de tolueno a 60 °C y se elimina el disolvente in vacuo a 35 °C para eliminar el exceso de dietilzinc. Después de secar al vacío durante 2 horas a 40 °C, la masa del producto es de 1.3 g.

La relación molar de Zn:B es preferiblemente mayor que 1, para reducir o minimizar cualquier exceso de Et₂B(CH₂)_NBEt₂ presente en la mezcla. El valor de N se controla bien sea colocando el agente de transporte de cadena de doble cabeza al vacío para eliminar ZnR₁₂ (aumentar N) o agregando más ZnR₁₂ al agente de transporte de cadena de doble cabeza (para disminuir N).

Ambos espectros de RMN ¹H y ¹³C{¹H} se registran en re₈-THF y son consistentes con un polímero u oligómero que contiene unidades Zn-decil-Zn. Los datos de RMN muestran que los grupos zinc-etilo están presentes a un nivel del 2% de los grupos zinc-decil-zinc. Estos datos indican que el valor de N para Et[Zn(CH₂)₁₀]_NZnEt preparado de esta manera varía de aproximadamente 20 a aproximadamente 150. En un agente de transporte de cadena de zinc de doble cabeza subyacente al proceso de la presente invención, el valor de N, en promedio, es de 2 a 50.

Esquema 3



Los resultados y las condiciones usadas para la polimerización de etileno (E) y propileno (P) se proporcionan en la Tabla 1. El CSA de doble cabeza (abreviado DH CSA) se cargó como una suspensión en tolueno en el reactor Parr para los experimentos. Ambos T_m y T_g se determinaron mediante DSC (calorimetría de barrido diferencial). Las condiciones comunes para las ejecuciones 1-5 son las siguientes: temperatura, 60 °C; IPE, 600 gramos; P, 169 gramos; E, 15 gramos; precursor del catalizador [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo (catalizador A1). Como ilustran estos datos, se pueden realizar polidispersidades muy bajas en los copolímeros resultantes usando los CSA como se describe en este documento.

Tabla 1. Propiedades y condiciones de los polímeros para la polimerización de etileno (E) y propileno (P).^{A,C}

Ejecución ^B	P (psi)	ΔP (psi)	Tiempo de ejecución (min)	Catalizador		Act. μmoles	CSA	ΔT (°C)	Rendimiento (g)	Eficiencia (g políster/g metal)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH (J/g)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
				μmoles	Metal											
1	187.8	37.7	11	5	Hf	6	DiocZinc	4.51	68.5	76,755	45.8	146.5	23.6	14,385	104,869	7.29
2	222.9	16.4	5	5	Hf	6	DH CSA	7.78	24.4	27,340	53.1	ninguna		28,939	94,630	3.27
3	221.3	52.4	30	2.5	Hf	3	DH CSA	9.37	42.7	95,692	47.3	ninguna		71,482	158,689	2.22
4	221.8	66.6	30	2.5	Hf	3	DH CSA/15% DEZ	6.57	53.6	120,119	47.8	122.4	16.0	124,614	267,921	2.15
5	218.3	87.5	102	2	Hf	2.4	DH CSA	10.79	63.1	176,761	53.3	139.7	28.9	303,501	905,043	2.98

^A Abreviaturas: DiocZinc, Zn (C₈H₁₇)₂; DH CSA, Agente de transporte de cadena de doble cabeza Et[Zn(CH₂)₁₀]nZnEt, mostrado en el Esquema 3 del Ejemplo 1^C; Catalizador de Hf, precursor del catalizador [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-dil)(6-piridin-2-dil)(metano)hafnio dimetilo (A1), (CAS# 52196-95-4); Activador, R₂N(H)Me B(C₆F₅)₄, R = alquilo de sebo hidrogenado (alquilo C₁₄₋₁₈) (Número CAS 200644-82-2).

^B Condiciones comunes para las ejecuciones 1-5: temperatura, 60 °C; IPE, 600 gramos; P, 169 gramos; E, 15 gramos.

^C DH CSA no es un agente de transporte de cadena de doble cabeza subyacente al proceso de la presente invención, en la medida en que N no es, en promedio, de 2 a 50.

Ejemplo 2**Control de valores de N en los agentes de transporte de cadena de doble cabeza**

Como se describe en el presente documento, los agentes de transporte de cadena de doble cabeza de fórmulas $R^1[M^A-R^2-]_N-M^A R^1$ se caracterizan por tener valores de $N > 1$. Como se ilustra en los Esquemas 1 y 2, el intercambio rápido a temperatura ambiente de grupos zinc-hidrocarbilo entre moléculas de dihidrocarbilo zinc se usa para ajustar el valor o intervalo de valores de N en los agentes de transporte de cadena. Este aspecto de equilibrio rápido y reversible permite reducir el valor de N combinando una cantidad conocida de $ZnR^{1,2}$, tal como un dialquil zinc, con una cantidad conocida del agente de transporte de cadena de zinc de doble cabeza (CSA). De manera similar, el valor de N puede aumentarse disolviendo el agente de transporte de cadena de zinc de doble cabeza en un disolvente tal como tolueno y colocando la solución al vacío. En este último caso, el $ZnR^{1,2}$ más volátil, por ejemplo $ZnEt_2$, se elimina por vacío, alejando el equilibrio de valores más bajos de N hacia valores más altos de N.

La relación de unidades estructurales R^2 a R^1 se pueden medir por espectroscopía de RMN 1H RMN y $^{13}C\{^1H\}$ y se utiliza para determinar el valor promedio o el intervalo de valores de N para los CSA de doble cabeza tales como $Et[ZnCH_2CH_2]_N ZnEt$ preparado de esta manera.

Ejemplo 3**Preparación y utilidad de otros agentes de transporte de cadena de doble cabeza**

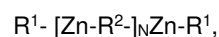
Haciendo referencia al Esquema 3 y al Ejemplo 1, un gran número de agentes de transporte de cadena de doble cabeza (DH CSA) que tienen la fórmula general $R^1[Zn-R^2-]_N ZnR^1$ se preparan usando métodos análogos a los descritos en el Ejemplo 1, y se espera que proporcionen polímeros y resultados de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

Tabla 2. Ejemplos de posibles agentes de transporte de cadena de doble cabeza

Formula general	R ¹	R ²	N promedio
$R^1[M^A-R^2-]_N M^A R^1$	Et	(CH ₂) ₆	3-20
	Me	(CH ₂) ₈	5-10
	Pr	(CH ₂) ₅	12-25

Ejemplo 4**Índice de polidispersidad y Mw pronosticado para polímeros obtenidos utilizando agentes de transporte de cadena lineal de doble cabeza de diferentes longitudes**

Se llevaron a cabo una serie de cálculos para estimar el peso molecular (Mw) y el índice de polidispersidad (PDI = Mw/Mn) de los copolímeros de bloques de etileno-propileno preparados usando agentes de transporte de cadena de zinc de doble cabeza lineales de diferentes longitudes. Estos cálculos son el resultado de un análisis estadístico del copolímero, con base en la suposición de que las valencias elegibles de cada grupo R crece una cadena cinética probablemente distribuida, cuando se emplearon agentes de transporte de cadena de doble cabeza que tienen la siguiente fórmula:



en la que

R^1 , en cada caso, es una unidad estructural hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

R^2 , en cada caso, es independientemente un hidrocarbadiilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, inclusive; y

N es un entero de 2 a 50, inclusive.

La siguiente estructura ilustra la diferencia entre un sitio CSA de doble cabeza (D), que constituye cada enlace alcandil zinc, y un sitio CSA de una cabeza (M), que constituye cada enlace alquil zinc. Refiriéndose a esta estructura como una guía, cuando $N > 1$, la relación de sitios de múltiples cabezas a sitios de una sola cabeza, abreviado Q, constituirá la relación de sitios de CSA de doble cabeza (D) a sitios de CSA de una sola cabeza (M) para los agentes de transporte de cadena lineal de doble cabeza de zinc, porque todos los sitios de múltiples cabezas son todos de doble cabeza. En este caso, el valor de Q es igual a N, y también igual al número de átomos de zinc en el CSA menos 1. La siguiente Tabla 3 ilustra este concepto para algunos agentes de transporte de cadena de doble cabeza de fórmula $R^1- [Zn-R^2-]_N Zn-R^1$.

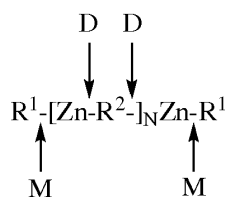


Tabla 3. Características de los agentes de transporte de zinc lineales de doble cabeza

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

5 A medida que aumenta la longitud de la molécula de CSA de doble cabeza y el valor de N, también aumenta la relación de los sitios de CSA de doble cabeza (D) a los sitios de CSA de una sola cabeza (M), y las propiedades de la composición del polímero resultante pueden alterarse (Tabla 4). Por ejemplo, se muestra que la polidispersidad de los copolímeros de etileno resultantes preparados usando CSA de doble cabeza cada vez más larga disminuye a medida que aumenta Q (Tabla 4). La primera fila de la Tabla 4 proporciona cálculos para el CSA de doble cabeza que tiene la fórmula R¹-Zn-R²-Zn-R¹, donde N y Q son 1 en la fórmula R¹-[Zn-R²]-_NZn-R¹. Por lo tanto, a medida que aumenta el valor de Q, aumenta el peso molecular global, mientras que la polidispersidad disminuye y se acerca a los valores para el CSA de doble cabeza, calculado con un PDI de 1.5.

10

Tabla 4. Mw general y polidispersidad pronosticados para CSAs lineales de doble cabeza versus Q.^A

N & Q	En general		Cabeza única			Doble cabeza		
	Mw	PDI	F (masa)	Mw	PDI	F (masa)	Mw	PDI
1	1.250 M	1.875	0.500	M	2	0.500	1.5 M	1.5
2	1.333 M	1.778	0.333	M	2	0.667	1.5 M	1.5
3	1.375 M	1.719	0.250	M	2	0.750	1.5 M	1.5
4	1.400 M	1.680	0.200	M	2	0.800	1.5 M	1.5
5	1.417 M	1.653	0.167	M	2	0.833	1.5 M	1.5
6	1.429 M	1.633	0.143	M	2	0.857	1.5 M	1.5
7	1.438 M	1.617	0.125	M	2	0.875	1.5 M	1.5
8	1.444 M	1.605	0.111	M	2	0.889	1.5 M	1.5
9	1.450 M	1.595	0.100	M	2	0.900	1.5 M	1.5
10	1.455 M	1.587	0.091	M	2	0.909	1.5 M	1.5
11	1.458 M	1.580	0.083	M	2	0.917	1.5 M	1.5
12	1.462 M	1.574	0.077	M	2	0.923	1.5 M	1.5
13	1.464 M	1.569	0.071	M	2	0.929	1.5 M	1.5
14	1.467 M	1.564	0.067	M	2	0.933	1.5 M	1.5
15	1.469 M	1.561	0.063	M	2	0.938	1.5 M	1.5
16	1.471 M	1.557	0.059	M	2	0.941	1.5 M	1.5

N & Q	En general		Cabeza única			Doble cabeza		
	Mw	PDI	F (masa)	Mw	PDI	F (masa)	Mw	PDI
17	1.472 M	1.554	0.056	M	2	0.944	1.5 M	1.5
18	1.474 M	1.551	0.053	M	2	0.947	1.5 M	1.5
19	1.475 M	1.549	0.050	M	2	0.950	1.5 M	1.5

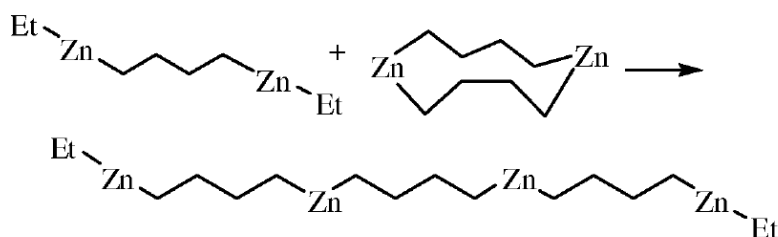
^A Mw es el peso molecular promedio en peso de la cadena cinética.

Ejemplo 5

Uso de agentes de transporte de cadena de doble cabeza para preparar agentes de transporte de cadena de doble cabeza acíclicos

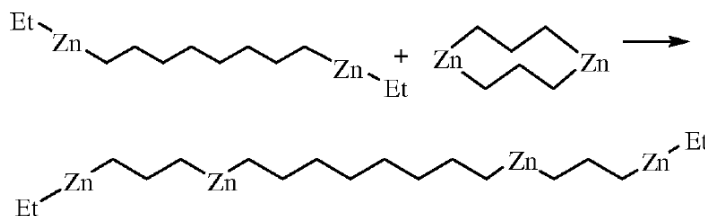
- 5 Los Esquemas 5 y 6 ilustran métodos sintéticos mediante los cuales los agentes de transporte de cadena de doble cabeza cíclicos de la forma $M^A[R^2]_2M^A$ podría usarse para preparar CSA acíclicos de fórmula general $R^1[M^A-R^2]_N M^A R^1$. Los ejemplos específicos son aplicables a los compuestos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

Esquema 5



- De manera similar, el Esquema 6 ilustra un sistema de zinc similar que podría usarse para proporcionar los CSA de $N > 1$ del compuesto $EtZn(CH_2)_8ZnEt$ de $N = 1$ y el CSA cíclico $Zn[(CH_2)_4]_2Zn$ para proporcionar un CSA que contiene diferentes unidades estructurales R^2 . En este esquema, un CSA de fórmula general $R^1[M^A-R^{2A}]_Z[M^A-R^{2B}]_Z[M^A-R^{2A}]_Z R^1$ se forma, donde R^{2A} es $(CH_2)_8$ y R^{2B} es $(CH_2)_4$. Mientras que $Z = 1$ se ilustra en el Esquema 6, que corresponde a un CSA de $N > 1$, se esperaría que la adición de CSA cíclico adicional $Zn[(CH_2)_4]_2Zn$ proporcionara CSAs de $Z > 1$, en este ejemplo específico, los CSA de fórmula $Et[Zn(CH_2)_4]_Z[Zn(CH_2)_8Zn]_Z[(CH_2)_4Zn]_Z Et$.
- 15

Esquema 6



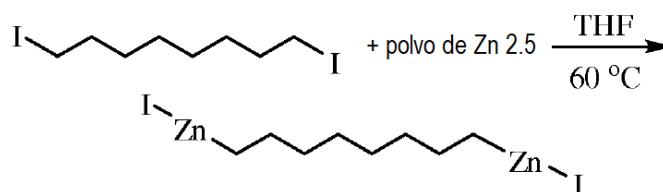
Ejemplo 6

- 20 **Preparación y utilidad de un precursor de agente de transporte de cadena de zinc de múltiples cabezas, $I[Zn(CH_2)_8]ZnI$**

- Con referencia al Esquema 7, una muestra de 1,8-diyodooctano (secado sobre CaH_2 y filtrado a través de alúmina activada; 10.61 g) se pesó en un vial ámbar de 40 ml que contenía una barra de agitación recubierta con PTFE y se diluyó con THF hasta un volumen total de aproximadamente 20 ml. Se añadió lentamente polvo de Zn activado (obtenido como una solución de THF, filtrado y secado al vacío, 4.55 g) a la solución agitada. Se observó una exotermia tras la adición de zinc a la solución de 1,8-diyodooctano. Cuando la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, la suspensión resultante se calentó con agitación a 60°C durante 2.5 días. Después de este tiempo, la
- 25

reacción se filtró a través de Celite y el precipitado se lavó con tolueno. El filtrado se concentró in vacuo para producir un líquido amarillo espeso. Análisis de este material mediante espectroscopía ^1H RMN (C_6D_6) confirmó la formación del producto deseado, $[\text{Zn}(\text{CH}_2)_8]\text{ZnI}$, junto con aproximadamente el 20% de $\text{IZnCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$, y THF.

Esquema 7

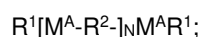


- 5 El producto de $[\text{Zn}(\text{CH}_2)_8]\text{ZnI}$ del Esquema 7 se puede utilizar de la misma manera que $\text{EtZn}(\text{CH}_2)_8\text{ZnEt}$ en el Esquema 6, es decir, para variar el valor de N y generar nuevos CSA. Si se desea, el producto de $[\text{Zn}(\text{CH}_2)_8]\text{ZnI}$ se puede utilizar en una reacción de metátesis, tal como una alquilación, para formar cualquier número de especies del tipo $\text{R}^1[\text{Zn}(\text{CH}_2)_8]\text{ZnR}^1$, donde R^1 es un hidrocarbilo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la polimerización de al menos un monómero polimerizable por adición para formar una composición polimérica caracterizado por una distribución de peso molecular estrecha, comprendiendo el proceso:

- 5 poner en contacto una mezcla de monómeros polimerizables por adición bajo condiciones de polimerización por adición con una composición catalítica que comprende el producto de contacto de al menos un precursor del catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de transporte de cadena (CSA) que tiene la fórmula



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

- 10 M^A es Zn;

R^1 , en cada caso, es una unidad estructural hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive;

R^2 , en cada caso, es independientemente un hidrocarbadiilo, $(CH_2)_m$,

en donde m es un entero de 2 a 20, inclusive;

N, en promedio, es de 2 a 50;

- 15 en el que cada enlace alquil zinc es un sitio CSA de una sola cabeza (M), y cada enlace alcandiil zinc es un sitio CSA de doble cabeza (D); y

en el que la relación (Q) de los sitios CSA de doble cabeza (D) a los sitios CSA de una sola cabeza (M) se controla para que sea un valor $Q > 1$;

y

- 20 formar un copolímero multibloque,

en el que dicha distribución de peso molecular estrecha se refleja mediante un índice de polidispersidad (PDI) de 1.0 a 4.0.

2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende formar un copolímero de etileno multibloque que tiene un índice de polidispersidad (PDI) de 1.5.

- 25 3. El proceso de la reivindicación 1, que comprende formar un copolímero multibloque con un número impar (n) de bloques, donde n es un número impar igual o mayor que 3, en donde el proceso comprende $(n+1)/2$ etapas de de transferencia de cadena y crecimiento en combinación.