

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 312**

51 Int. Cl.:

C08F 4/622 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

C07C 2/32 (2006.01)

C07D 213/53 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2006 E 06777634 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **26.03.2008 EP 1902074**

54 Título: **Sistemas catalizadores de sitio único que tienen una estructura de tipo escorpión**

30 Prioridad:

07.07.2005 EP 05106166

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

11.02.2013

73 Titular/es:

**TOTAL PETROCHEMICALS & RESEARCH FELUY
(100.0%)
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 SENEFFE (FELUY), BE**

72 Inventor/es:

**HILLAIRET, CAROLINE;
MICHAUD, GUILLAUME y
SIROL, SABINE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 395 312 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

Sistemas catalizadores de sitio único que tienen una estructura de tipo escorpión

La presente invención se refiere al campo de los sistemas catalizadores de sitio único que tienen una estructura tridimensional de tipo escorpión que son adecuados para la oligomerización o la polimerización de etileno y de alfa olefinas.

Existe una multitud de sistemas catalizadores disponibles para la polimerización o la oligomerización de etileno y de alfa olefinas, pero existe una creciente necesidad de encontrar nuevos sistemas capaces de fabricar a medida polímeros con propiedades muy específicas. Recientemente se han investigado más y más componentes catalizadores de post-metaloceno basados en metales de transición primeros o posteriores de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica tales como, por ejemplo, los que se han desvelado en la revisión de Gibson y col. (Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K., Chem. Rev. 2003, 103, p. 283). Pero todavía existe una necesidad de mejorar las características específicas o los rendimientos de estos sistemas.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar nuevos componentes catalizadores de sitio único basados en ligandos beta-diimina con una rama lateral de quelación.

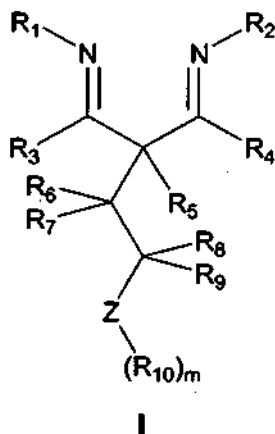
También es un objetivo de la presente invención proporcionar componentes catalizadores de sitio único que tienen una organización espacial de tipo escorpión.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar sistemas catalizadores activos basados en estos componentes catalizadores.

Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para la polimerización o para la oligomerización de etileno y de alfa olefinas con estos nuevos sistemas catalizadores.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar un polietileno mediante la polimerización de etileno con estos nuevos sistemas catalizadores.

En consecuencia, la presente invención desvela un ligando de fórmula I



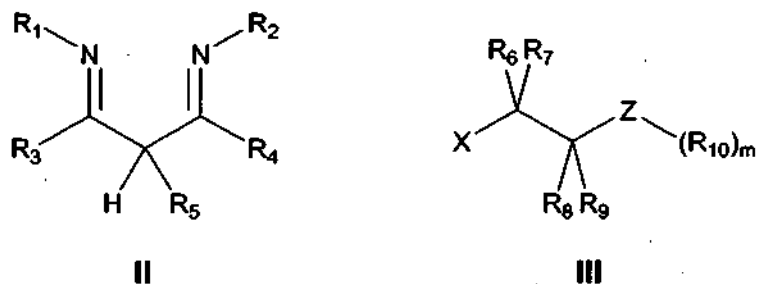
en la que cada uno de R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo sin sustituir o sustituido, o un grupo funcional inerte. Dos o más de estos grupos se pueden unir entre sí para formar otro anillo o anillos adicionales.

R1 y R3, R2 y R4, y R9 y R10, no pueden ser de forma simultánea oxazolina

en la que Z se selecciona entre los grupos 15 ó 16 de la Tabla Periódica y m es la valencia de Z menos uno.

Por grupo funcional inerte, se entiende un grupo, distinto de hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, que es inerte en las condiciones de formación de complejos a las que se somete el compuesto que contiene dicho grupo. Se puede seleccionar por ejemplo entre halo, éster, éter, amino, imino, nitro, ciano, carboxilo, fosfato, fosfonito, fosfina, fosfinita, tioéter y amida. Preferentemente, se selecciona entre halo, tal como cloro, bromo, flúor y yodo, o un éter de fórmula - OR* en la que R* es hidrocarbilo sin sustituir o sustituido. Después de la metalación del ligando, un grupo funcional inerte no se debe coordinar con el metal de forma más fuerte que los grupos organizados para coordinarse con el metal y por lo tanto desplazar el grupo de coordinación deseado.

Es el resultado de la reacción entre una beta-diimina II y un compuesto de fórmula III en la que X es un grupo saliente, preferentemente halógeno por ejemplo Br.



5 Preferentemente, R1 y R2 son los mismos o diferentes y son grupos alquilo sin sustituir o sustituido, grupos arilo sin sustituir o sustituido, o grupos cicloalquilo sin sustituir o sustituido, más preferentemente, son grupos fenilo sin sustituir o sustituido y si están sustituidos, los sustituyentes se pueden unir para formar una estructura cerrada. Si los fenilos están sustituidos, los sustituyentes ocupan preferentemente las posiciones 2 y 6.

Preferentemente, R3 y R4 son los mismos o diferentes, hidrógeno, grupos alquilo sin sustituir o sustituido, grupos arilo sin sustituir o sustituido, o grupos cicloalquilo sin sustituir o sustituido, más preferentemente, son grupos alquilo sin sustituir o sustituido. De forma opcional R3 y R4 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo de ciclohexilo.

10 En otra realización de acuerdo con la presente invención, R1 con R3 ó R2 con R4 están unidos entre sí para formar un anillo.

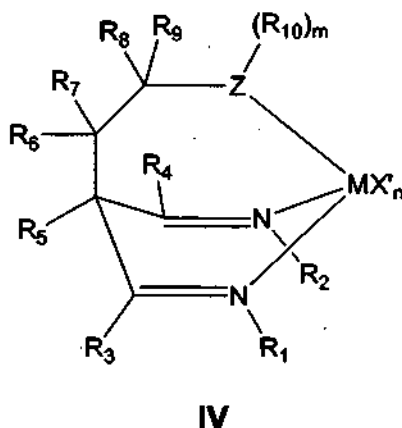
Preferentemente, R5 es hidrógeno, grupos alquilo sin sustituir o sustituido, grupos arilo sin sustituir o sustituido, más preferentemente hidrógeno o metilo.

Preferentemente, Z se seleccionan entre N, P, O o S.

15 Preferentemente, R6, R7, R8, R9 y R10 son los mismos diferentes, hidrógeno, grupos alquilo sin sustituir o sustituido, grupos arilo sin sustituir o sustituido, o grupos cicloalquilo sin sustituir o sustituido. R8, R9 y R10 se pueden unir entre sí para formar un anillo, por ejemplo un grupo piridina, quinolina, isoquinolina, pirrolilo, furilo o tiofenilo.

20 Ejemplos de fórmula III incluyen 2-(bromometil)-5-nitrofurano, 2-(bromometil)-1,3-dioxalano, 2-(bromometil) tetrahidro-2H-pirano, 2-(bromometil)-5-trifluorometil)furano, 3-(bromometil)piridazina, 2-bromometilpiridina, 1-bromo-2-etoxietano, acetato de 2-bromoetilo, 1-bromo-2-(2-metoxietoxi)etano, [(2-bromoetoxi)metil]benceno, 3-(bromometil)-2,4,10-trioxaadamantano y 2-bromo-N,N-dimetilanilina.

La presente invención también desvela un componente catalizador de fórmula IV:



que resulta de la formación de complejos del ligando I con la sal metálica MX'_n en un disolvente,

25 en la que M es un metal del Grupo 3 a 10 de la Tabla periódica, X' es el mismo o diferente y puede ser un halógeno, alcoholato, o un hidrocarbilo sustituido o sin sustituir y n es la valencia de M.

Preferentemente, M es Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd o tierras raras. Más preferentemente, es Cr o Fe.

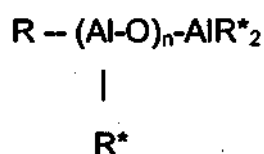
El metal forma un complejo con los dos átomos de nitrógeno de la beta-diimina de partida y durante la reacción de formación de complejos, el complejo se pliega alrededor del átomo de carbono que une el átomo Z al metal para formar una estructura de tipo escorpión tridimensional.

5 El disolvente se puede seleccionar entre diclorometano o tetrahidrofurano y la reacción de formación de complejos se lleva a cabo a temperatura ambiente.

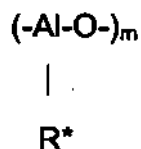
La presente invención también desvela un sistema catalizador activo que comprende el componente catalizador de sitio único de fórmula IV y un agente de activación que tiene una acción ionizante.

10 Los agentes de activación adecuados son bien conocidos en la técnica. El agente de activación puede ser un alquil aluminio representado por la fórmula $\text{AIR}^+_n\text{X}_{3-n}$ en la que R^+ es un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno. Los agentes de alquilación preferentes son triisobutil aluminio (TIBAL) o trietil aluminio (TEAL).

De forma alternativa, puede ser aluminoxano y comprende los aluminoxanos de alquilo lineal y/o cíclico oligomérico representado por la fórmula



para los aluminoxanos lineales, oligoméricos y por la fórmula



15 para el aluminoxano cíclico, oligomérico, en la que n es 1-40, preferentemente 1-20, m es 3-40, preferentemente 3-20 y R^* es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ y preferentemente metilo o isobutilo.

20 Preferentemente, el agente de activación es metilaluminoxano (MAO) o tetraisobutildialuminoxano (IBAO), más preferentemente, es IBAO.

La cantidad de agente de activación se selecciona para dar una relación Al/M de 100 a 3000, preferentemente de 500 a 2000. La cantidad de agente de activación depende de su naturaleza, siendo la relación Al/M preferente de aproximadamente 2000.

25 Los agentes de activación adecuados que contienen boro pueden comprender un boronato de trifenilcarbenio tal como tetrakis-pentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio como se describe en el documento de patente EP-A-0427696, o los de fórmula general $[\text{L}^-\text{H}] + [\text{B Ar}_1 \text{Ar}_2 \text{X}_3 \text{X}_4]^-$ como se describe en el documento de patente EP-A-0277004 (página 6, línea 30 hasta la página 7, línea 7).

La cantidad de agente de activación que contiene boro se selecciona para dar una relación B/M de 0,5 a 5, preferentemente de aproximadamente 1.

30 En otra realización, de acuerdo con la presente invención, el componente catalizador de sitio único de fórmula IV se puede depositar sobre un soporte convencional. Preferentemente, el soporte convencional es sílice impregnada con MAO. También puede ser un soporte de activación tal como sílice alúmina fluorada.

La presente invención desvela adicionalmente un procedimiento para la preparación de un sistema catalizador activo que comprende las etapas de:

- 35
- a) proporcionar un precursor ligando de beta-diimina de fórmula II;
 - b) hacer reaccionar el precursor ligando de beta-diimina de fórmula II con el compuesto III;
 - c) recuperación del ligando I de tipo escorpión
 - d) formación del complejo del ligando obtenido en la etapa c) con una sal metálica MX^*_n ;

- e) recuperación de un componente catalizador de fórmula IV;
- f) activación con un agente de activación que tiene una acción ionizante;
- g) adición opcionalmente de un cocatalizador
- h) recuperación de un sistema catalizador de oligomerización o de polimerización activo.

5 De forma alternativa, en la etapa f) el componente catalizador IV se deposita sobre un soporte impregnado con un agente de activación o sobre un soporte de activación que contiene flúor.

El cocatalizador se puede seleccionar entre trietilaluminio, triisobutilaluminio, tris-n-octilaluminio, tetraisobutildialuminoxano o dietil zinc.

El sistema catalizador activo se usa en la oligomerización y en la polimerización de etileno y de alfa olefinas.

10 La presente invención desvela un procedimiento para la oligomerización o la homo o copolimerización de etileno y de alfa olefinas que comprende las etapas de:

- a) inyección del sistema catalizador activo en el reactor;
- b) inyección del monómero y del comonómero opcional antes o después o de forma simultánea con la etapa a);
- c) mantenimiento en condiciones de polimerización;

15 d) recuperación de los oligómeros y/o polímeros.

La presión en el reactor puede variar de 50 a 5000 kPa, preferentemente de 500 a 2500 kPa.

La temperatura de polimerización puede oscilar de 10 a 100 °C, preferentemente de 50 a 85 °C.

El monómero y el comonómero opcional preferentes se pueden seleccionar entre etileno, propileno ó 1-hexeno. De forma alternativa, el comonómero opcional puede ser una alfa olefina funcionalizada polar.

20 Con un catalizador activado por MAO, el polímero formado se caracteriza por un punto de fusión comprendido entre 100 y 135 °C, preferentemente entre 125 y 131 °C medido por el procedimiento de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Tiene una distribución de peso molecular multimodal con un peso molecular Pm de 50000 a 500000, preferentemente de 75000 a 250000, y una distribución de peso molecular de 15 a 50 dependiendo del disolvente. La distribución de peso molecular se mide por el índice de polidispersión D definido como la relación Pm/Mn del peso molecular medio en peso Pm sobre el peso molecular medio en número. Los pesos moleculares se miden por Cromatografía de Exclusión Molecular (GPC).

30 Con un catalizador activado por IBAO, el polímero formado se caracteriza por punto de fusión de aproximadamente 135 °C, medido con el procedimiento de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Tiene una amplia distribución de peso molecular monomodal con un peso molecular Pm de 765000, y una distribución de peso molecular de 25. La distribución de peso molecular se mide mediante el índice de polidispersión D definido como la relación Pm/Mn del peso molecular mediante en peso Pm sobre el peso molecular promedio en número Mn. Los pesos moleculares se miden por Cromatografía de Exclusión Molecular (GPC). El análisis de RMN ¹³C mostró la presencia de cadenas terminales saturadas lineales (12 por 10000 átomos de carbono) y de isobutilo (10 por 10000 átomos de C). No se detectaron ramificaciones de cadena corta.

35 Con un catalizador soportado, el polímero formado tiene una distribución de peso molecular monomodal con un peso molecular Pm de 150000 a 350000, preferentemente de 180000 a 280000, y una distribución de peso molecular de 5 a 20. Tiene un punto de fusión comprendido entre 125 y 135 °C. No tiene ninguna ramificación de cadena corta detectable mediante análisis de RMN ¹³C pero tiene ramificación de cadena larga. La presencia de la ramificación de cadena larga se indica mediante el análisis RDA.

40 A lo largo de la presente descripción, LCB significa cadenas lo suficientemente largas para que se produzcan entrelazamientos.

45 Con el fin de cuantificar la concentración de LCB con reología, hemos adaptado la definición de Shroff y Mavridis del LCBI (Índice de Ramificación de Cadena Larga) para nuestras muestras PE de alto peso molecular. (R. N. Shroff y H. Mavridis, *Macromolecules*, 32, 8454, 1999). Según lo explicado por los autores, el LCBI cuantifica el efecto reológico de LCB (mejora de la viscosidad de cizalla a bajas velocidades de cizalla) para muestras estrechas y amplias de distribución de peso molecular (DPM) con escasa cantidad de LCB, es decir la concentración de LCB normalmente es demasiado baja para ser detectada por RMN ¹³C (para homopolímeros PE) o por técnicas de disolución tales como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) acoplada con detectores en línea de la viscosidad o de la dispersión de la luz. El DRI (Índice de Reología Dow) que es otro indicador del LCB descrito en lai y col. (S. Lai, T. A. Plu mley, T. I. Butler, G. W. Knight, C. I. Kao, *SPE Antec Techn. Papers*, 40, 1814, 1994) no es

adecuado para cuantificar el LCB en resinas de polietileno con un índice de polidispersión mayor que 4. El DRI no es adecuado de este modo para calcular el LCB en nuestras resinas de PE con amplio DPM.

De acuerdo con los autores, el LCBI se define como la relación de las viscosidades intrínsecas de las resinas de PE estimada por reología para las determinadas a través de técnicas de disolución.

$$LCBI = \frac{[\eta]_{\text{reo}}}{[\eta]_{\text{dis}}} - 1$$

5 en la que $[\eta]_{\text{reo}}$ y $[\eta]_{\text{dis}}$ son las viscosidades intrínsecas obtenidas respectivamente por reología o a través de disolución.

De este modo, el LCBI es cero para las muestras lineales y está por encima de cero para el polietileno que contiene ramificación de cadena larga. Se encuentra un alto nivel de LCB con el LCBI por encima de 0,8. En lugar de determinar la viscosidad intrínseca a partir de la viscosidad relativa a 0,2 dg/min como se explica en su publicación, calculamos el valor de la viscosidad intrínseca a través de disolución (expresado en dl/g) en términos de peso molecular promedio en peso P_m (expresado en Da) obtenido por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con la ecuación

$$[\eta]_{\text{dis}} = 5,25 * 10^{-4} (P_m)^{0,76}$$

15 La viscosidad de cizalla cero (η_0) (expresada en Pa.s) también se relaciona con el P_m (expresado en Da) mediante la ecuación

$$\eta_0 = 3,834 * 10^{-16} (P_m)^{3,855}$$

La viscosidad de cizalla cero se estima ajustando con una curva de flujo de Carreau-Yasuda a 190 °C, obtenida por reología de cizalla oscilatoria en un equipo ARES en el dominio de la viscoelasticidad lineal. La frecuencia circular (W en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s y la tensión de cizalla normalmente es de un 10 %. La viscosidad intrínseca inferida a partir de reología se puede expresar de este modo como

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + (W * \tau)^b)^{((1-n)/b)}}$$

en la que τ , b y n son parámetros de ajuste denominados tiempos de relajación, parámetro de amplitud y parámetro de ley de potencia, respectivamente.

25 El LCBI se vuelve a escribir de este modo como

$$LCBI = \frac{0,5747 * (\eta_0)^{0,19714}}{5,25 * 10^{-4} (P_m)^{0,76}} - 1$$

Con el fin de aumentar la precisión en la estimación de la viscosidad de cizalla cero, se combina un experimento de barrido de frecuencia, que tiene un intervalo típico de 0,1-250 rad/s, con un experimento de deformación permanente por fatiga, con el fin de ampliar el intervalo de frecuencias a valores por debajo de 10^{-4} s^{-1} o inferiores, y adoptando la suposición habitual de la equivalencia de la frecuencia angular (rad/s) y de la velocidad de cizalla.

Los experimentos de barrido de frecuencia se llevan a cabo usando pequeñas placas paralelas que tienen un diámetro de 8 mm que permiten la determinación de la curva de flujo con tan sólo 0,1 g de PE. También, la mayoría de los ensayos se llevan a cabo a una temperatura de 230 °C para los polímeros que no presentan flujo homogéneo por debajo de esa temperatura.

35 De este modo, el LCBI se deriva a una temperatura de 230 °C usando la viscosidad de cizalla extrapolada a $0,001 \text{ s}^{-1}$ como sigue a continuación.

$$LCBI_{230} = \frac{0,58 * (\eta_{0,001})^{0,2096}}{5,25 * 10^{-4} (P_m)^{0,76}} - 1$$

El subíndice 230 recuerda que el LCBI se determina a partir de los experimentos de barrido de frecuencia llevados a cabo a 230 °C.

5 La relación entre la viscosidad y el Pm se establece como de costumbre con una serie de polietileno lineal. La relación viscosidad/Pm se estableció con una serie de PE lineal 15 con un índice de polidispersión entre 2 y 18.

El ZN o el polietileno producido con metaloceno conocido por ser lineal tienen un LCBI de 0 +/- 0,1. De este modo, PE con LCB se detectan sobre un LCBI de 0,1-0,2.

Lista de figuras.

La figura 1 representa la distribución de peso molecular del polietileno obtenido en el ejemplo 5.

10 La figura 2 representa la distribución de peso molecular de los polietilenos obtenidos en los ejemplos 9 y 11.

Ejemplos.

Preparación del componente catalizador.

Síntesis del ligando 1.

Etapa 1.

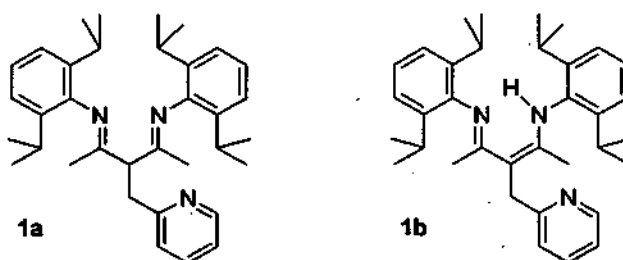
15 La beta-diimina se sintetizó de acuerdo con el procedimiento publicado por Feldman *y col.* (*Organometallics* 1997, 16, p. 1514).

Etapa 2.

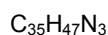
20 Se desgasificaron al vacío durante 1 hora 760 mg (3 mmol) de 2-bromometilpiridina.HBr y 436 mg (3,15 mmol) de carbonato potásico. Se añadieron 10 ml de acetona seca y la mezcla se agitó en una atmósfera de argón durante 6 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). El disolvente se retiró y la 2-bromometilpiridina se extrajo con 3 x 10 ml de éter dietílico en atmósfera inerte. El disolvente se retiró para producir un aceite de color rosa con rendimiento cuantitativo.

Etapa 3.

25 Se disolvieron 1,26 g (3 mmol) de beta-diimina en 15 ml de THF seco en una atmósfera de argón. La solución se enfrió a una temperatura de -20 °C y se añadieron gota a gota 2 ml (3,15 mmol) de n-BuLi (1,6 M en hexano). La solución incolora se volvió inmediatamente de color amarillo brillante y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. La solución se enfrió a una temperatura de -20 °C y mediante una cánula se añadió una solución de 2-bromometilpiridina en 10 ml de THF seco. La solución se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante una noche, antes de su calentamiento a 80 °C durante 6 horas a reflujo. Después de ese tiempo, el disolvente se evaporó a sequedad. El residuo se recogió con 10 ml de diclorometano y se filtró sobre alúmina neutra. La solución se evaporó para producir un aceite de color amarillo purificado por cromatografía en columna (SiO₂, pentano:éter dietílico de 95:5 a 80:20). Se obtuvieron 910 mg del producto esperado en forma de un aceite de color amarillo pálido que contenía los isómeros 1 a y 1 b, con un rendimiento de 60 %.



35 Los isómeros se caracterizaron como sigue a continuación:



$$M=509,77 \text{ g.mol}^{-1}$$

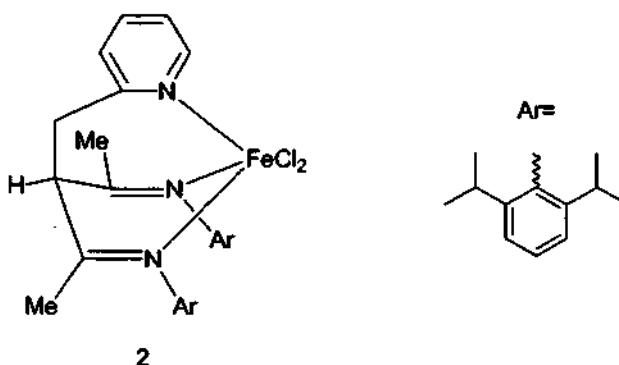
Resultados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3):

Isómero **1a**: δ = 1,10 (m, 12H, CH_3 *i*Pr), 1,21 (dd, 12H; J = 6,8 Hz, CH_3 *i*Pr), 1,92 (s, 6H, CH_3CN), 2,53 (sept, 2H, J = 6,8 Hz, CH *i*Pr), 2,60 (sept, 2H, J = 6,8 Hz, CH *i*Pr), 3,65 (d, 2H, J = 7,5 Hz, CH_2), 4,70 (t, 1H, J = 7,5 Hz, CH), 7,11 (m, 2H, CH para Ph), 7,17 (s a, 4H, CH meta Ph), 7,22 (m, 1H, H5 pir), 7,38 (d, 1H, J = 7,5 Hz, H3 pir), 7,66 (td, 1H, J = 7,5 Hz, J = 1,8 Hz, H4 pir), 8,66 (d, 1H, J = 5 Hz, H6 pir).

Isómero **1b**: δ = 1,07 (m, 12H, CH_3 *i*Pr), 1,13 (d, 12H, J = 6,9 Hz, CH_3 *i*Pr), 1,78 (s, 6H, CH_3CN), 3,20 (sept, 4H, J = 6,9 Hz, CH *i*Pr), 4,06 (s, 2H, CH_2), 7,09 (m, 2H, CH para Ph), 7,13 (m, 4H, CH meta Ph), 7,18 (m, 1H, H5 pir), 7,33 (d, 1H, J = 7,8 Hz, H3 pir), 7,68 (m, 1H, H4 pir), 8,61 (d, 1H, J = 5 Hz, H6 pir).

Preparación del complejo 2 de Fe (II).

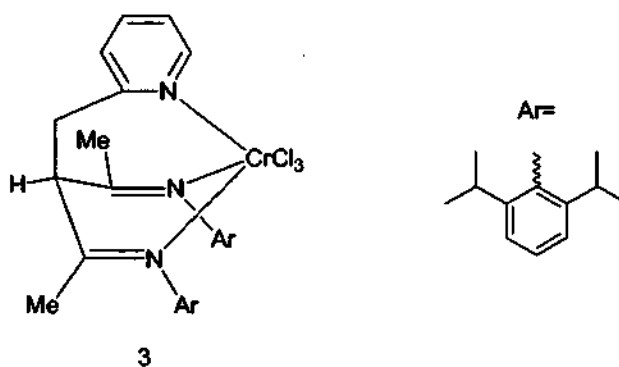
Se desgasificaron al vacío durante 1 hora 210 mg (0,4 mmol) de betadimina-metilpiridina (1 a y 1 b) y 84 mg (0,4 mmol) de tetrahidrato de cloruro de hierro (II). Se añadieron 10 ml de tetrahidrofurano seco (THF) y la mezcla se agitó en una atmósfera de argón durante una noche a temperatura ambiente. El sólido se retiró por filtración y el filtrado se concentró a sequedad para producir 228 mg del complejo 2 de Fe (II) en forma de un polvo de color marrón amarillo con un rendimiento de un 87 %. Tenía la fórmula $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{FeN}_3$ y un peso molar de $636,51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Espectroscopia de masas: ESI (Ionización por Electronebulización), disolvente = CH_3CN : m/z = 601,28 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. Los cálculos para $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{FeClN}_3$ dieron un valor de 600,2808.

Preparación del complejo 3 de Cr (III).

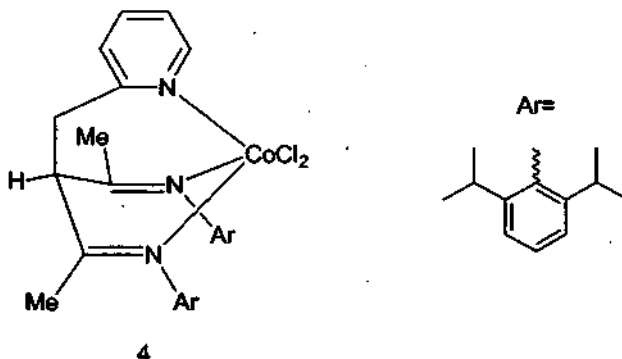
Se desgasificaron al vacío durante 1 hora 210 mg (0,4 mmol) de beta-diimina-metilpiridina y 162 mg (0,4 mmol) de cloruro de cromo (III) tetrahidrofurano. Se añadieron 10 ml de tetrahidrofurano seco y la mezcla se agitó en una atmósfera de argón durante una noche a temperatura ambiente. El sólido se retiró por filtración y el filtrado se concentró a sequedad para producir 274 mg del complejo 3 de Cr (III) en forma de un polvo de color rosa con un rendimiento de un 95 %. Tenía la fórmula $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{Cl}_3\text{CrN}_3$ y un peso molar de $668,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Espectroscopia de masas: ESI (Ionización por Electronebulización), disolvente = CH_3CN : m/z = 631,25 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. Los cálculos para $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{CrCl}_2\text{N}_3$ dieron un valor de 631,2552.

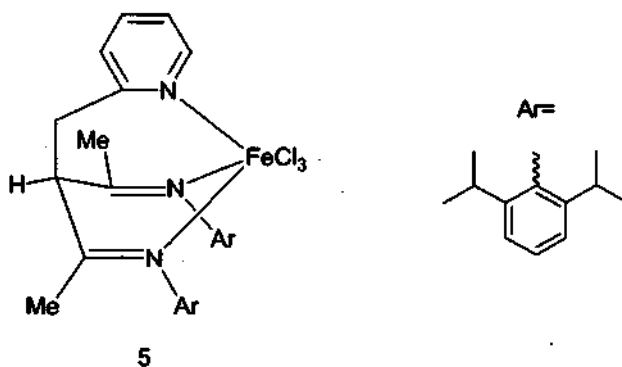
Preparación del complejo 4 de Co (II).

- 5 Se desgasificaron al vacío durante 1 hora 51 mg (0,1 mmol) de beta-diimina metilpiridina (1a y 1b) y 13 mg (0,1 mmol) de cloruro de cobalto (II). Se añadieron 5 ml de diclorometano seco y la mezcla se agitó en una atmósfera de argón durante una noche a temperatura ambiente. El sólido se retiró por filtración y el filtrado se concentró al vacío hasta aproximadamente 2 ml. Se añadieron 20 ml de pentano seco para precipitar el complejo. El disolvente se retiró por filtración en una atmósfera de argón y el polvo resultante se lavó dos veces con 5 ml de pentano seco. El sólido se secó al vacío para producir 44 mg del complejo 4 de Co (II) en forma de un polvo de color verde con un rendimiento de un 69 %. Tenía la fórmula $C_{35}H_{47}Cl_2CoN_3$ y un peso molar de $639,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

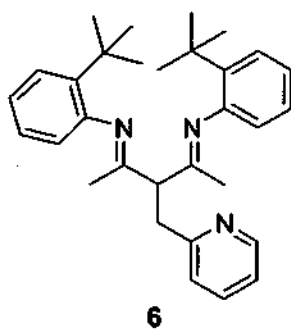


Preparación del complejo 5 de Fe (III).

- 10 Se desgasificaron al vacío durante 1 hora 51 mg (0,1 mmol) de beta-diimina metilpiridina (1a y 1b) y 13 mg (0,1 mmol) de cloruro de hierro (III). Se añadieron 5 ml de tetrahidrofurano seco (THF) y la mezcla se agitó en una atmósfera de argón durante una noche a temperatura ambiente. El sólido se retiró por filtración y el filtrado se concentró a sequedad para producir 45 mg del complejo 5 de Fe en forma de un polvo de color marrón amarillo con un rendimiento de un 67 %. Tenía la fórmula $C_{35}H_{47}Cl_3FeN_3$ y un peso molar de $671,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



- 15 Síntesis del ligando 6
- Usando el procedimiento que se ha descrito para el ligando (etapas 1, 2 y 3), se obtuvo el ligando 6 con un rendimiento de un 61 %.

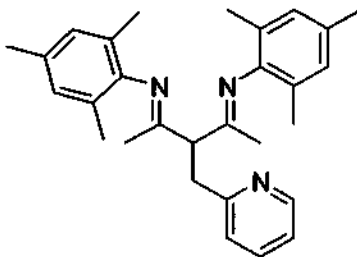


- 20 RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) : δ = 1,26 (s, 18H, CH_3 tBu), 2,00 (s, 6H, CH_3CN), 3,63 (d, 2H, J = 7,5 Hz, CH_2), 4,44 (t, 1H, J = 7,5 Hz, CH), 6,25 (d, 2H, J = 7,5 Hz), 7,05 (m, 6H), 7,34 (t, 2H, J = 7,5 Hz), 7,62 (t, 1H, J = 7,5 Hz), 8,59 (d,

1H, J = 5 Hz).

Síntesis del ligando 7

Usando el procedimiento que se ha descrito para el ligando 1 (etapas 1, 2 y 3), se obtuvo el ligando 7 con un rendimiento de un 41 %.



7

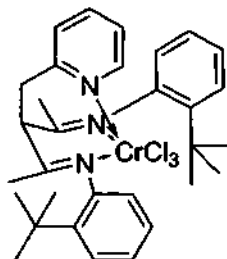
5

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1,80$ (s, 6H, CH_3), $\delta = 1,84$ (s, 12H, CH_3), 2,25 (s, 6H, CH_3), 3,60 (d, 2H, J = 7,5 Hz, CH_2), 4,53 (t, 1H, J = 7,5 Hz, CH), 6,90 (s, 4H), 7,1-7,25 (m, 1H), 7,30-7,80 (m, 3H), 8,58 (m, 1H).

Preparación del complejo 8

Usando el procedimiento que se ha descrito para el complejo 3, se obtuvo el complejo 8 con un rendimiento de un 68 %.

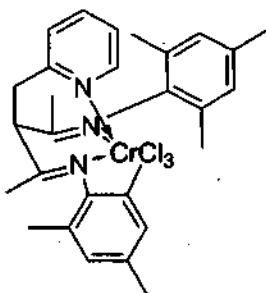
10



8

Preparación del complejo 9

Usando el procedimiento que se ha descrito para el complejo 3, se obtuvo el complejo 9 con un rendimiento de un 63 %.



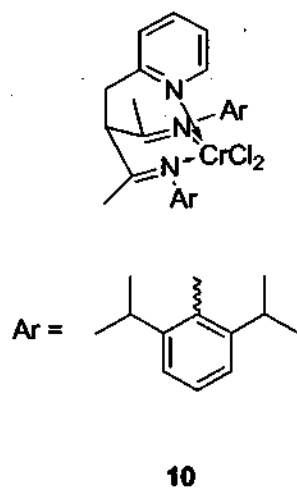
9

15

Preparación del complejo 10.

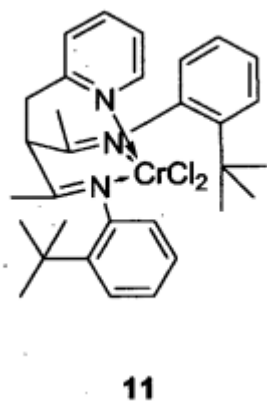
Se desgasificaron al vacío durante 1 hora 150 mg (0,3 mmol) del ligando 1 y 36 mg (0,3 mmol) de cloruro de cromo (II). Se añadieron 10 ml de tetrahidrofurano seco y la mezcla se agitó en una atmósfera de argón durante una noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se concentró hasta 2 ml y se añadieron 10 ml de pentano. El sólido

se retiró por filtración y se lavó dos veces con 5 ml de pentano. El sólido se secó para producir 186 mg del complejo 10 de Cr (II) en forma de un polvo de color verde con un rendimiento de un 58 %.



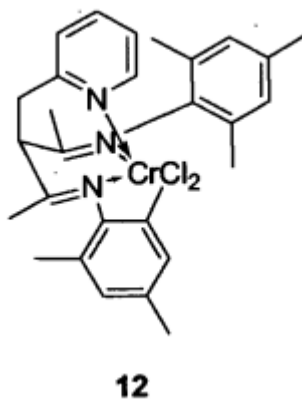
Preparación del complejo 11

- 5 Usando el procedimiento que se ha descrito para el complejo 10, se obtuvo el complejo 11 con un rendimiento de un 37 %.



Preparación del complejo 12

- 10 Usando el procedimiento que se ha descrito para el complejo 10, se obtuvo el complejo 12 con un rendimiento de un 46 %.



Polimerización de etileno a alta presión.

Las reacciones de polimerización de etileno se llevaron a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 20 ml que contenía una pieza de vidrio, provisto con agitación mecánica, termopar externo y manómetro y controlado por ordenador. En una ejecución típica de la reacción, se introdujeron en el reactor 4 ml del disolvente seco (tolueno o n-heptano), la temperatura se elevó a 50 °C y la presión del etileno se elevó a 1500 kPa y se alimentó de forma continua. En una caja de manipulación con guantes rellena con argón, se pesaron aproximadamente 5 µmol del catalizador apropiado, se activó con una cantidad de activador de metilaluminoxano (MAO al 30 % en peso en tolueno) o tetraisobutilaluminóxano (IBAO al 10 % en peso en tolueno) en una cantidad apropiada para obtener una relación [Al]:[M] de 2000 y se diluyó con tolueno hasta un volumen final de 2 ml. Se colocaron 200 µl de la solución de catalizador activado dentro del reactor. El circuito de inyección se aclaró con 800 µl de disolvente. Después de 1 hora o de un consumo de 12 mmol de etileno, la reacción se interrumpió con isopropanol y se analizó una alícuota por cromatografía de gases. El análisis cromatográfico de gases de los productos de reacción se llevó a cabo en un aparato Trace GC con una columna capilar Petrocol (metil silicona, 100 m de longitud, 0,25 mm de d. i. y grosor de la película de 0,5 µg) funcionando a una temperatura de 35 °C durante 15 min y después se calentó a una temperatura de 250 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La mezcla de reacción restante se inactivó con MeOH / HCl y el polímero se filtró, se lavó con metanol y se secó a una temperatura de 50 °C, al vacío, durante un periodo de tiempo de 24 horas.

Las condiciones de reacción para cada ejemplo se muestran en la Tabla I y los resultados se muestran en la Tabla II y en la Tabla III.

TABLA I.

| Ejemplo | Catalizador | Cant catalizador nmol | Disolvente | Activador | Tiempo min |
|---------|-------------|-----------------------|------------|-----------|------------|
| 1 | 2 | 500 | tolueno | MAO | 60 |
| 2 | 2 | 500 | n-heptano | MAO | 60 |
| 3 | 3 | 500 | tolueno | MAO | 30 |
| 4 | 3 | 500 | n-heptano | MAO | 60 |
| 5 | 3 | 500 | n-heptano | MAO | 60 |
| 6 | 3 | 494 | n-heptano | IBAO | 60 |
| 7 | 8 | 507 | n-heptano | MAO | 60 |
| 8 | 9 | 462 | n-heptano | MAO | 60 |
| 9 | 10 | 506 | n-heptano | MAO | 60 |
| 10 | 8 | 507 | n-heptano | IBAO | 60 |
| 11 | 9 | 462 | n-heptano | IBAO | 60 |
| 12 | 10 | 506 | n-heptano | IBAO | 60 |

TABLA II.

| Ej. | PE mg | cons. C2 mmol | Act. ^a | % C4 | | % C6 | | % > C | % α C2n lin. |
|-----|-------|---------------|-------------------|--------|--------|-------|--------|-------|--------------|
| | | | | Total | % α C4 | Total | % α C6 | | |
| 1 | 4 | 0,37 | 20 | Trazas | | - | - | - | - |
| 2 | 0 | 0,46 | 25 | Trazas | | - | - | - | - |
| 3 | 16 | 12,03 | 1350 | 16 | 99,8 | 27 | 97 | 57 | 95 |
| 4 | 62 | 2,55 | 140 | 8,5 | 99,5 | 16,5 | 88 | 75 | 76 |
| 5 | 43 | 2,85 | 160 | 7,5 | 100 | 16,5 | 89 | 76 | 86 |
| 6 | 551 | 9,96 | 1120 ^b | - | - | - | - | - | - |
| 7 | 68 | 2,44 | 135 | Trazas | | - | - | - | - |
| 8 | 57 | 2,99 | 181 | Trazas | | - | - | - | - |

(continuación)

| Ej. | PE mg | cons. C2 mmol | Act. ^a | % C4 | | % C6 | | % > C | % α C2n lin. |
|-----|-------|---------------|-------------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------------|
| | | | | Total | % α C4 | Total | % α C6 | | |
| 9 | 60 | 1,62 | 119 ^b | Total | % α C4 | - | - | - | - |
| 10 | 634 | 9,92 | 1252 ^b | - | - | - | - | - | - |
| 11 | 541 | 9,48 | 1170 ^b | - | - | - | - | - | - |
| 12 | 489 | 757 | 967 ^b | - | - | - | - | - | - |

^a. La actividad se mide en kg de etileno consumido por mol de metal M por hora.
^b. Actividad se mide en kg de polietileno por mol de metal M por hora.

TABLA III.

| Ejemplo | PE mg | DSC | | | GPC | | |
|---------|-------|--------|------------------------------|------|--------|-------|------|
| | | T (°C) | ΔH J.g ⁻¹ | LCBI | Pm | Mn | DPM |
| 4 | 62 | 128,5 | 163,9 | | / | / | / |
| 5 | 43 | 127,7 | 170,3 | | 78270 | 1620 | 48,2 |
| 6 | 551 | 133,8 | 168,4 | | 765300 | 31300 | 24,5 |

La distribución de peso molecular para el ejemplo 5 se representa en la Figura 1.

Oligomerización de 1-hexeno.

- 5 En una caja de manipulación con guantes cargada con argón, se pesaron aproximadamente 7,5 μ mol del catalizador apropiado, activado con una cantidad de activador de metilaluminoxano (MAO), 30 % en peso de tolueno, adecuado para dar una relación [Al]:[M] de 2000 y se diluyó con tolueno hasta un volumen final de 4,5 ml. Se colocaron 3 ml de la solución del catalizador activado en un tubo de Schlenk que contenía 5 ml de 1-hexeno. La solución se agitó a una temperatura de 30 °C durante 1 hora. La mezcla se inactivó con metanol ligeramente acidificado. Las fases se separaron. La fase de tolueno se concentró a sequedad para producir oligómeros. El análisis cromatográfico de gases de los productos de reacción se llevó a cabo en un aparato Trace GC con una columna capilar Petrocol (metil silicona, 100 m de longitud, 0,25 mm de d. i. y grosor de la película de 0,5 mm) funcionando a una temperatura de 100 °C durante 4 min y después se calentó a una temperatura de 250 °C a una velocidad de calentamiento de 8 °C/min.

Los resultados se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV.

| Cata. | Cant cata. mmol | Tiempo min | Rendimiento mg | Actividad* | % C12 | % C18 | % C24 |
|-------|-----------------|------------|----------------|------------|-------|-------|-------|
| 2 | 5 | 60 | 34 | 4,5 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 5 | 60 | 277 | 55 | 57 | 35 | 8 |

* actividad expresada en kg de oligómero por mol de metal por hora.

15 Polimerización de etileno con catalizadores soportados

- Las reacciones de polimerización de etileno se llevaron a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 130 ml equipado con agitación mecánica y un cilindro de inyección de acero inoxidable. En una ejecución típica de la reacción, el reactor se secó primero en un flujo de nitrógeno a 100 °C durante 10 min. Después, se enfrió a la temperatura de reacción (50° ó 85 °C) y se introdujeron en el reactor 35 ml de isobutano con una bomba de jeringa, seguido del comonomero si fuera necesario. La presión se ajustó al valor deseado (1480 ó 2380 kPa) con etileno. En una caja de manipulación con guantes cargada con argón, se colocaron 300 mg del catalizador soportado en el cilindro de inyección (complejo 3 depositado en sílice impregnada con MAO, a un 2 % en peso basado en el peso total del catalizador soportado), el cocatalizador y 0,6 ml de n-hexano. La válvula se cerró y el cilindro se conectó al reactor en flujo de nitrógeno. La mezcla del catalizador activo se introdujo en el reactor con 40 ml de isobutano. Después de 30 minutos o de 1 hora, el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente se despresurizó lentamente, y se recuperó el polímero. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla V.

TABLA V: Resultados de la polimerización con el complejo de Cr (III) soportado

| Ejemplo | Complejo de Cr | T (°C) / P (kPa) | Cocatalizador | Tiempo min. | PE g | Actividad* g/g/h |
|-----------------|----------------|------------------|---------------|-------------|------|------------------|
| 13 | 3 | 85 / 2380 | TIBAI 25,6 mg | 60 | 1,5 | 4,8 |
| 14 | 3 | 85 / 2380 | TIBAI 25,6 mg | 30 | 1,1 | 7,3 |
| 15 | 3 | 85 / 2380 | IBAO 38,8 mg | 60 | 1,6 | 5,4 |
| 16 | 3 | 50 / 1480 | TEAI 16,6 mg | 30 | 0,9 | 5,7 |
| 17 ^a | 3 | 85 / 2380 | TIBAI 25,6 mg | 60 | 0,7 | 2,4 |
| 18 ^b | 3 | 85 / 2380 | IBAO 38,8 mg | 60 | 0,7 | 3,5 |

* La actividad se expresa como g de polietileno por g de catalizador por hora
^a Se añadió 0,01 NI de H₂
^b Se usaron 200 mg de catalizador y se añadieron 1,6 ml de hexeno

Los polímeros obtenidos se caracterizaron por GPC en TCB a 140 °C, por DSC, por RDA a 230 °C y por RMN ¹³C en TCB a 135 °C. Los resultados se muestran en la tabla VI y en la figura 2.

TABLA VI: Caracterización de los Polietilenos obtenidos con el complejo de Cr (III) soportado.

| Ejemplo | RDA | HT-GPC | | | RMN ¹³ C | DSC |
|---------|-------------|---------|---------|-------|---------------------|--------|
| | LCBI 230 °C | Pm (Da) | Mn (Da) | D | SCB (mol%) | T (°C) |
| 13 | 1,38 | 197081 | 23430 | 8,4 | 0,12 | 130,3 |
| 15 | 01,29 | 265464 | 19365 | 13,7 | < 0,1 | 131,7 |
| 17 | / | 193122 | 7178 | 26,9* | / | 128,8 |
| 18 | 2,47 | 243000 | 16200 | 15 | / | / |

* Bimodal

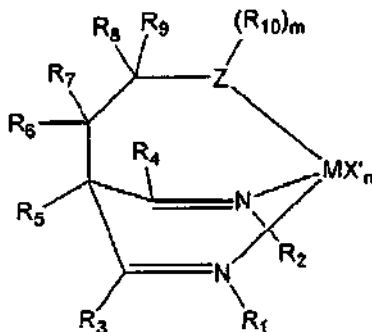
- 5 El análisis por RMN ¹³C para los ejemplos 10 y 12, mostró la ausencia de ramificación de cadena corta (inferior a un 0,1 % en moles) y la presencia de partes terminales saturadas y vinílicas.

De este modo se puede ver que los polímeros de acuerdo con la presente invención tienen un nivel muy alto de ramificación de cadena larga, de hecho mucho mayor que los polímeros preparados con los componentes catalizadores de bis-tetrahidroindenil metaloceno conocidos porque tienen un alto nivel de ramificación de la cadena y que presentan un LCBI normalmente de 0,5 a 1.

10

REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador de fórmula IV



IV

5 en la que cada uno de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo sin sustituir o sustituido o un grupo funcional inerte, y dos o más grupos se pueden unir entre sí para formar un anillo o anillos adicionales, con la condición de que R_1 y R_3 , R_2 y R_4 , y R_9 y R_{10} , no pueden ser de forma simultánea oxazolona, y en la que Z se selecciona entre los grupos 15 ó 16 de la Tabla Periódica y m es la valencia de Z menos uno,

en la que M es un metal seleccionado entre Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd o tierras raras,

10 en la que X' son el mismo o diferente y son halógeno o hidrocarbilo sustituido o sin sustituir y

en la que n es la valencia de M y

se caracteriza por que el complejo se pliega alrededor del átomo de carbono que precede a Z permitiendo la unión de Z al metal M para formar una estructura de tipo escorpión tridimensional.

15 2. El componente catalizador de la reivindicación 1 en el que R_1 y R_2 son grupos alquilo sin sustituir o sustituido, grupos arilo sin sustituir o sustituido, grupos cicloalquilo sin sustituir o sustituido.

3. El componente catalizador de la reivindicación 2 en el que R_1 y R_2 son grupos fenilo sin sustituir o sustituido.

4. El componente catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que R_3 y R_4 son grupos alquilo sin sustituir o sustituido, grupos arilo sin sustituir o sustituido, grupos cicloalquilo sin sustituir o sustituido.

5. El componente catalizador de la reivindicación 4 en el que R_3 y R_4 son grupos alquilo sin sustituir o sustituido.

20 6. El componente catalizador de la reivindicación 5 en el que R_3 y R_4 están unidos entre sí para formar un anillo de ciclohexilo.

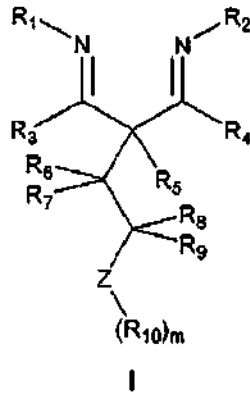
7. El componente catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que R_5 es hidrógeno o metilo.

8. El componente catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que Z es N, P, O o S.

25 9. El componente catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} son grupos alquilo sin sustituir o sustituido, grupos arilo sin sustituir o sustituido, grupos cicloalquilo sin sustituir o sustituido, o R_8 , R_9 y R_{10} se pueden unir entre sí para formar un anillo, por ejemplo un grupo piridina, quinolina, isoquinolina, pirrolilo, furilo o tiofenilo.

10. El componente catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que M es Cr.

30 11. Un procedimiento para la preparación del componente catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 por formación de complejos de un ligando de fórmula I



con una sal metálica MX'_n en un disolvente, en la que todos los grupos R_i y M son como se han definido en las reivindicaciones precedentes, en la que X es halógeno o hidrocarbilo sustituido o sin sustituir y n es la valencia de M .

5 12. Un sistema catalizador activo que comprende el componente catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y un agente de activación que tiene una acción ionizante y opcionalmente un cocatalizador.

13. Un sistema catalizador activo que comprende el componente catalizador tridentado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, un soporte de activación y opcionalmente un cocatalizador.

14. Un procedimiento para la oligomerización o para la homo o copolimerización de etileno y de alfa-olefinas que comprende las etapas de:

- 10
- a) inyección en el reactor del sistema catalizador activo de la reivindicación 12 ó de la reivindicación 13;
 - b) inyección del monómero y del comonómero opcional antes o después o de forma simultánea con la etapa a);
 - c) mantenimiento en condiciones de polimerización;
 - d) recuperación de los oligómeros o de un polímero.

15 15. El procedimiento de la reivindicación 14 en el que el monómero y el comonómero opcional se seleccionan entre etileno, propileno ó 1-hexeno.

16. El procedimiento de la reivindicación 14 ó de la reivindicación 15 en el que el comonómero opcional es una alfa-olefina funcionalizada polar.

20 17. Un polietileno obtenido por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 en el que el monómero es etileno.

FIGURA 1

Curva de distribución del peso molecular del ejemplo 5

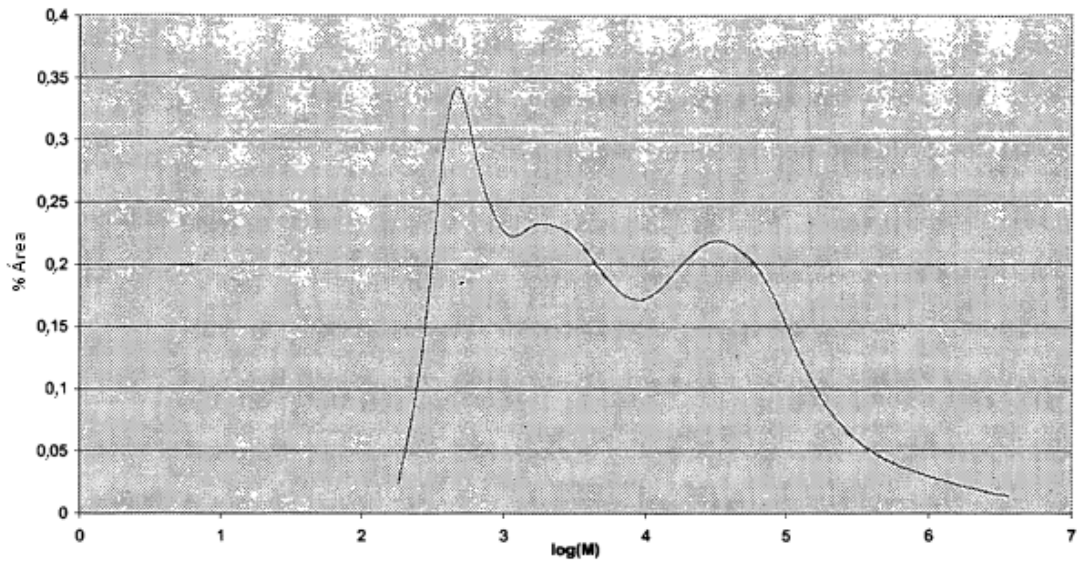


FIGURA 2

Curvas de distribución del peso molecular de los ejemplos 10, 12, 14 y 15

