

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 455**

51 Int. Cl.:

C07F 19/00 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C07D 213/38 (2006.01)

C07D 213/48 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2009 E 09800751 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2310399**

54 Título: **Complejos de metal de transición de piridildiamido, producción y uso de los mismos**

30 Prioridad:

15.10.2008 EP 08166619

25.07.2008 US 180132

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

01.07.2015

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

(100.0%)

5200 Bayway Drive

Baytown, TX 77520, US

72 Inventor/es:

HAGADORN, JOHN, R.;

FALER, CATHERINE, A. y

BOLLER, TIMOTHY, M.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 539 455 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

Complejos de metal de transición de piridildiamido, producción y uso de los mismos

Reivindicación de prioridad

5 La presente solicitud reivindica prioridad de USSN 12/180,132 presentada el 25 de julio de 2008 y EP 08166619,0 presentada el 15 de octubre de 2008.

Campo de la invención

10 La invención se refiere a complejos de metal de transición de piridildiamido e intermediarios y procesos especialmente pero no exclusivamente para su uso en la fabricación de dichos complejos de piridildiamido. Los complejos de metal de transición pueden utilizarse como catalizadores para los procesos de polimerización de alquenos.

Antecedentes de la invención

15 Las piridil aminas se han utilizado para preparar complejos del Grupo 4 que son componentes de metales de transición útiles para su uso en la polimerización de alquenos, véanse por ejemplo los documentos US 2002/0142912, US 6.900.321, y US 6.103.657, donde los ligandos se han utilizado en complejos en los que los ligandos se coordinan en forma de bidentado al átomo de metal de transición.

El documento WO 2005/095469 muestra compuestos catalizadores que utilizan ligandos tridentados a través de dos átomos de nitrógeno (un amido y uno piridilo) y un átomo de oxígeno.

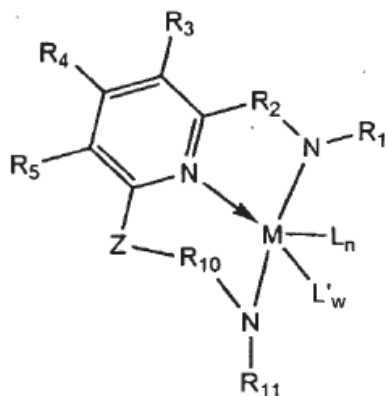
20 Los documentos US 2004/0220050A1 y WO 2007/067965 divulgan complejos en los que el ligando se coordina de manera tridentada a través de dos dadores de nitrógeno (un amido y un piridilo) y un dador de carbono (aniones de arilo).

Un paso clave en la activación de estos complejos es la inserción de un alqueno en el enlace metal-arilo del precursor del catalizador (Froese, RDJ et al., J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 7831-7840) para formar un catalizador activo que tiene anillos quelatos de cinco miembros y de siete miembros.

25 Todavía hay necesidad de añadir vías sintéticas para ampliar el intervalo de catalizadores complejos que se pueden preparar y ampliar su desempeño en la polimerización de alquenos. El desempeño puede variar con respecto a la cantidad de polímero producido por cantidad de catalizador (generalmente referido como la "actividad") en las condiciones de polimerización prevalentes; el peso molecular y la distribución del peso molecular alcanzados a una temperatura dada; y la colocación de alfa-olefinas superiores en términos del grado de colocación estereorregular.

Compendio de la invención

30 La presente invención se refiere a nuevos complejos de metal de transición que tienen ligandos tridentados NNN. El ligando puede obtenerse de un precursor de ligando neutral o puede crearse in situ en un complejo, como se describirá. La presente invención también se refiere a un complejo de metal de transición de piridildiamido que tiene la fórmula general: (I)



(I)

35 en la que:

M es un metal del Grupo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12;

Z es $-(R_{14})_pC-C(R_{15})_q-$,

donde R_{14} y R_{15} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (preferentemente alquilos), y hidrocarbilos sustituidos, y en la que los grupos adyacentes R_{14} y R_{15} pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo aromático o saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales,

5 p es 1 o 2, y

q es 1 o 2;

R_1 y R_{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos (tal como alquilos, arilos), hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilos), y grupos sililo;

10 R_2 y R_{10} son cada uno, independientemente, $-E(R_{12})(R_{13})-$ siendo E carbono, silicio o germanio, y siendo cada R_{12} y R_{13} independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (por ejemplo alquilo y arilo), hidrocarbilos sustituidos (por ejemplo heteroarilo), alcoxi, sililo, amino, ariloxi, halógeno, y fosfino, R_{12} y R_{13} pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 4, 5, 6, o 7 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales, o R_{12} y R_{13} pueden unirse para formar un anillo heterocíclico saturado, o un anillo heterocíclico sustituido saturado
15 donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

R_3 , R_4 , y R_5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (por ejemplo alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (por ejemplo heteroarilo), alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R_3 & R_4 , y /o R_4 & R_5) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo
20 pueden unirse para formar anillos adicionales;

L es un grupo saliente aniónico, donde los grupos L pueden ser iguales o diferentes y cualquiera dos grupos L pueden estar unidos para formar un grupo saliente dianiónico;

n es 0, 1, 2, 3, o 4;

L' es base de Lewis neutral; y

25 w es 0, 1, 2, 3 o 4.

La presente invención además se refiere al proceso para fabricar el complejo anterior, proceso para fabricar intermediarios para el complejo anterior y procedimientos para polimerizar olefinas utilizando el complejo anterior.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es una ilustración de la estructura molecular del complejo de metal de transición C3 de acuerdo con la invención tal como se determina por difracción de rayos X de un solo cristal, y dibujada con 50% de elipsoides térmicos. Las moléculas de éter cocrystalizadas e hidrógenos se han omitido para mayor claridad

La Figura 2 es una ilustración de la estructura molecular del complejo de metal de transición C7 de acuerdo con la invención tal como se determina por difracción de rayos X de un solo cristal y dibujada con 30% de elipsoides térmicos. Las moléculas de hexano cocrystalizadas e hidrógenos se han omitido para mayor claridad

35 Descripción detallada

La especificación describe complejos de metales de transición. El término complejo se utiliza para describir moléculas en las que un ligando auxiliar está coordinado a un átomo de metal de transición central. El ligando es voluminoso y está unido en forma estable al metal de transición a fin de mantener su influencia durante el uso del catalizador, tal como la polimerización. El ligando puede estar coordinado con el metal de transición por enlace
40 covalente y/o enlaces intermediarios o de coordinación dadora de electrones. Los complejos de metales de transición se someten generalmente a la activación para llevar a cabo su polimerización o función oligomerización utilizando un activador que se cree que genera un catión como resultado de la eliminación de un grupo aniónico, a menudo referido como un grupo saliente, del metal de transición.

45 Como se utiliza en la presente memoria, el esquema de numeración para los grupos de la tabla periódica es la nueva anotación que figura en Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

Como se utiliza en la presente memoria, Me es metilo, Et es etilo, t-Bu y tBu son butilo terciario, iPr y iPr son isopropilo, Cy es ciclohexilo, THF (también referido como THF) es tetrahidrofurano, Bn es bencilo, y Ph es fenilo.

El término "sustituido" significa que un hidrógeno ha sido reemplazado con un grupo hidrocarbilo o un heteroátomo. Por ejemplo metil-ciclopentadieno está sustituido con un grupo metilo.

- Los términos "radical hidrocarbilo", "hidrocarbilo" y "grupo hidrocarbilo" se utilizan indistintamente en el presente documento. Del mismo modo, los términos "grupo", "radical", y "sustituyente" también se utilizan indistintamente en el presente documento. Para los propósitos de la presente descripción, "radical hidrocarbilo" se define como los radicales C₁-C₁₀₀, que pueden ser lineales, ramificados, o cíclicos, y cuando son cíclicos, aromáticos o no aromáticos.
- Los radicales hidrocarbilo sustituidos son radicales en los que al menos un átomo de hidrógeno del radical hidrocarbilo ha sido sustituido con al menos un grupo funcional tal como NR*₂, OR*, SeR*, TeR*, PR*₂, AsR*₂, SbR*₂, SR*, BR*₂, SiR*₃, GeR*₃, SnR*₃, PbR*₃ y similares, o donde al menos un heteroátomo se ha insertado dentro de un anillo hidrocarbilo.
- El término "sistema catalizador" se define como un par complejo / activador. Cuando se utiliza "sistema catalizador" para describir dicho par antes de la activación, significa el complejo catalizador no activado (precatalizador) junto con un activador y, opcionalmente, un co-activador. Cuando se utiliza para describir dicho par después de la activación, significa el complejo activado y el activador u otro resto de equilibrio de carga. El compuesto de metal de transición puede ser neutral, como en un precatalizador, o una especie cargada con un contraión como en un sistema catalizador activado.
- El complejo, como se utiliza en la presente memoria también se refiere a menudo como precursor catalizador, precatalizador, catalizador, compuesto catalizador, compuesto de metal de transición, o complejo de metales de transición. Estas palabras se usan indistintamente. Activador y co-catalizador también se utilizan indistintamente.
- Un agente de barrido es un compuesto que se añade típicamente para facilitar la polimerización por barrido de impurezas. Algunos agentes de barrido también pueden actuar como activadores y pueden ser referidos como co-activadores. Un co-activador, que no es un agente de barrido, también puede ser usado en conjunción con un activador para formar un catalizador activo. En algunas realizaciones un co-activador puede pre-mezclarse con el compuesto de metal de transición para formar un compuesto de metal de transición alquilado.
- Anión no coordinante (NCA) se define para significar un anión que o bien no está coordinado con el catión de metal catalizador o que no está coordinado con el catión de metal, sino sólo débilmente. El término NCA también se define para incluir activadores que contienen NCA de multicomponentes, tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, que contienen un grupo catiónico ácido y el anión no coordinante. El término NCA también se define para incluir ácidos de Lewis neutros, tal como tris (pentafluorofenil)boro, que pueden reaccionar con un catalizador para formar una especie activada por la abstracción de un grupo aniónico. Un NCA se coordina en forma suficientemente débil que una base de Lewis neutra, tal como un monómero olefínicamente o acetilénicamente insaturado puede desplazarlo desde el centro catalizador. Cualquier metal o metaloide que puede formar un complejo débilmente coordinante compatible se puede utilizar o puede estar contenido en el anión no coordinante. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, aluminio, oro, platino y. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, aluminio, fósforo, y silicio. Un activador estequiométrico puede ser neutro o iónico. Los términos activador iónico, y activador iónico estequiométrico se puede utilizar indistintamente. Del mismo modo, el término activador estequiométrico neutro, y activador ácido de Lewis se pueden utilizar indistintamente. El término anión no coordinante incluye activadores estequiométricos neutros, activadores estequiométricos iónicos, activadores iónicos, y activadores de ácido de Lewis.
- Cuando un polímero u oligómero se refiere como que comprende una olefina, la olefina presente en el polímero u oligómero es la forma polimerizada o oligomerizada de la olefina. Un oligómero se define como composiciones que tienen 2-50 unidades monoméricas. Un polímero se define como composiciones que tienen 51 o más unidades monoméricas.
- Una α -olefina superior se define como que es una α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono.
- A menos que se indique lo contrario, todas las unidades de pesos moleculares (por ejemplo, Mw, Mn, Mz) son g / mol.
- A menos que se indique lo contrario todos los puntos de fusión (T_m) son DSC segunda fusión.
- Un "átomo de carbono anular " es un átomo de carbono que es parte de una estructura de anillo cíclico. Según esta definición, un grupo bencilo tiene seis átomos de carbono anulares y para-metilestireno también tiene seis átomos de carbono anulares.
- El término "arilo" o "grupo arilo" significa un anillo aromático de seis carbonos y las variantes sustituidas de los mismos, incluyendo, pero sin limitarse a, fenilo, 2-metil-fenilo, xililo, 4-bromo-xililo. Asimismo heteroarilo significa un grupo arilo donde un átomo de carbono anular (o dos o tres átomos de carbono anulares) ha sido reemplazado con un heteroátomo, preferentemente N, O, o S.
- El término "átomo anular" significa un átomo que es parte de una estructura anular cíclica. Según esta definición, un grupo bencilo tiene seis átomos anulares y tetrahidrofurano tiene 5 átomos anulares.

Un anillo heterocíclico es un anillo que tiene un heteroátomo en la estructura anular en contraposición a un anillo sustituido con un heteroátomo donde un hidrógeno en un átomo anular es sustituido con un heteroátomo. Por ejemplo tetrahidrofurano es un anillo heterocíclico y 4-N, N-dimetilamino-fenilo es un anillo sustituido con un heteroátomo.

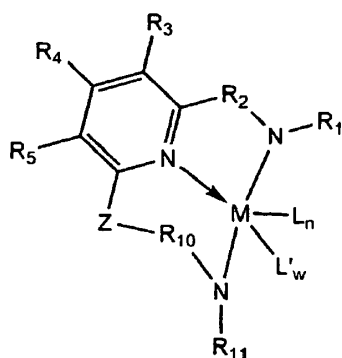
5 Como se utiliza en la presente memoria, el término "aromático" también se refiere a heterociclos pseudoaromáticos que son sustituyentes heterocíclicos que tienen propiedades y estructuras similares (casi planas) a ligandos heterocíclicos aromáticos, pero no son, por definición, aromáticos; asimismo, el término aromático también se refiere a compuestos aromáticos sustituidos.

10 El término "continuo" significa un sistema que funciona sin interrupción o cese. Por ejemplo un proceso continuo para producir un polímero sería uno en el que los reactivos se introducen continuamente en uno o más reactores y el producto polimérico se retira continuamente.

15 Una polimerización en solución significa un proceso de polimerización en el que se disuelve el polímero en un medio de polimerización líquido, tal como un disolvente inerte o monómero/s o sus mezclas. Una polimerización en solución es típicamente homogénea. Una polimerización homogénea es una donde el producto polímero se disuelve en el medio de polimerización. Tales sistemas preferentemente no son turbios como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y JC Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2000,4627.

20 Una polimerización en masa significa un proceso de polimerización en el que los monómeros y/o comonómeros que son polimerizados se utilizan como disolvente o diluyente utilizando poco o ningún disolvente inerte como disolvente o diluyente. Una pequeña fracción de disolvente inerte puede ser utilizada como un vehículo para el catalizador y agente de barrido. Un sistema de polimerización en masa contiene menos de 25% en peso de disolvente inerte o diluyente, preferentemente menos de 10% en peso, preferentemente menos de 1% en peso, preferentemente 0% en peso.

En un primer aspecto de la invención se proporciona un complejo de metal de transición de piridildiamido (opcionalmente para su uso en polimerización de alqueno) que tiene la fórmula general: (I)



(I)

25 M es un metal del Grupo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 (preferentemente un metal del grupo 4, preferentemente Ti, Zr o Hf);

Z es $-(R_{14})_pC-C(R_{15})_q-$,

30 donde R₁₄ y R₁₅ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, y hidrocarbilos sustituidos, (preferentemente hidrógeno y alquilo), y en la que los grupos adyacentes R₁₄ y R₁₅ pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo aromático o saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales,

p es 1 o 2, y

35 q es 1 o 2;

R₁ y R₁₁ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos, y grupos sililo (preferentemente alquilo, arilo, heteroarilo, y grupos sililo);

40 R₂ y R₁₀ son cada uno, independientemente, $-E(R_{12})(R_{13})-$ siendo E carbono, silicio o germanio, y siendo cada R₁₂ y R₁₃ independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, y hidrocarbilo sustituido, alcoxi, sililo, amino, ariloxi, halógeno, y fosfino (preferentemente hidrógeno, alquilo, arilo, alcoxi, sililo, amino, ariloxi, heteroarilo, halógeno, y fosfino), R₁₂ y R₁₃ pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 4, 5, 6, o 7 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales, o R₁₂ y R₁₃ pueden unirse para formar un anillo heterocíclico saturado,

o un anillo heterocíclico sustituido saturado donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

5 R_3 , R_4 , y R_5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, (preferentemente hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, sililo, y arilo), y en la que los grupos adyacentes R (R_3 & R_4 , y/o R_4 & R_5) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

L es un grupo saliente aniónico, donde los grupos L pueden ser iguales o diferentes y cualquiera dos grupos L pueden estar unidos para formar un grupo saliente dianiónico;

10 N es 0, 1, 2, 3, o 4;

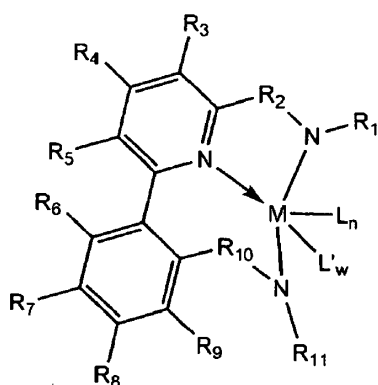
L' es base de Lewis neutral; y

w es 0, 1, 2, 3 o 4.

Preferentemente los grupos R anteriores y otros grupos R mencionados de aquí en adelante, contienen hasta 30, preferentemente no más que 30 átomos de carbono, especialmente de 2 a 20 átomos de carbono.

15 Preferentemente M es Ti, Zr, o Hf y/o Z es un grupo arilo que conecta por puente NR_{11} al resto del complejo por carbonos adyacentes de un anillo fenilo, y E es carbono, siendo los complejos basados en Zr o Hf especialmente preferentes. Z puede ser un grupo arilo en cuyo caso los dos átomos de carbono adyacentes -C-C- son parte de un anillo arilo.

En una realización preferente, los complejos de la presente invención son de la fórmula general IV.



20 (IV)

25 en la que: R_6 , R_7 , R_8 , y R_9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, halógeno, amino, y sililo, y los pares de posiciones, y en la que los grupos adyacentes R (R_6 & R_7 , y/o R_7 & R_8 , y/o R_8 & R_9) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; y M, L, L', w, n, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{10} y R_{11} son como se define más arriba.

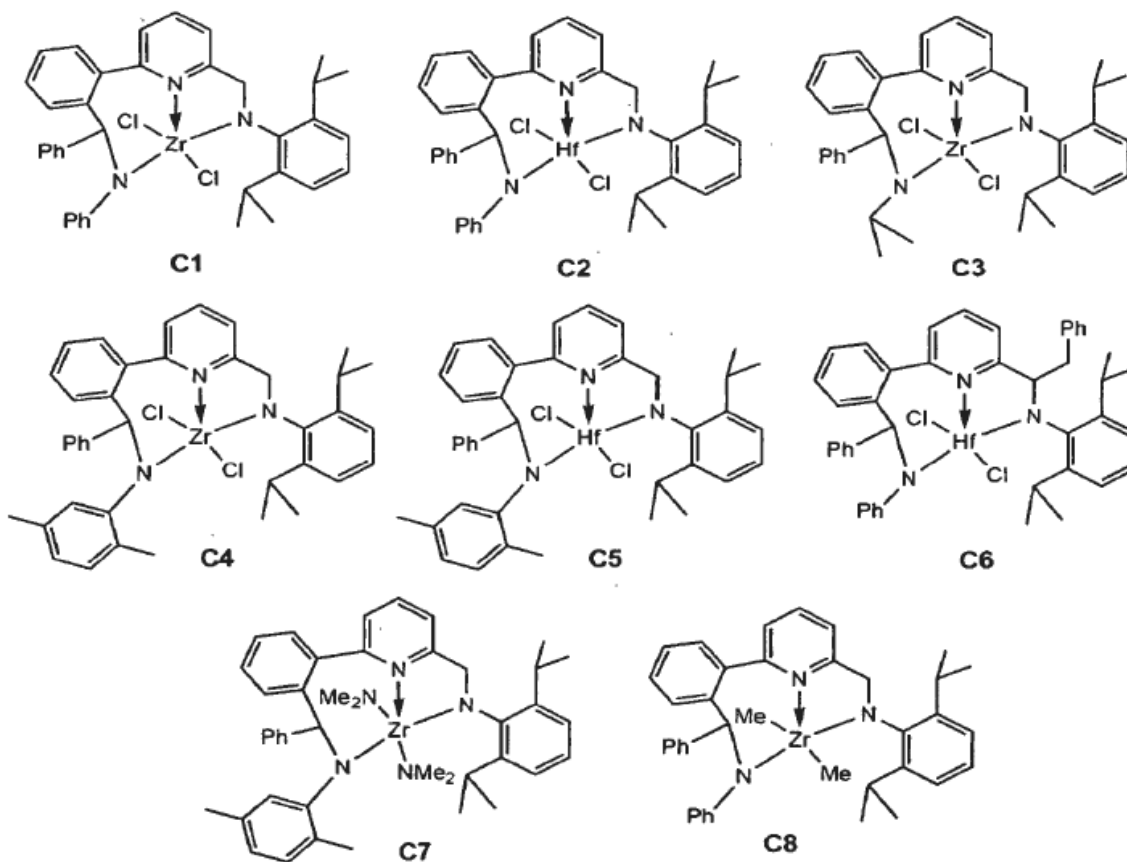
En una realización preferente, R_1 y R_{11} pueden seleccionarse independientemente de grupos fenilo que están diversamente sustituidos con entre cero a cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF_3 , NO_2 , alcoxi, dialquilamino, arilo, y grupos alquilo con entre uno a diez carbonos.

30 En una realización preferente, L puede seleccionarse de haluro, alquilo, arilo, alcoxi, amido, hidrido, fenoxi, hidroxilo, sililo, alilo, alquenilo, y alquinilo. La selección de los grupos salientes depende de la vía de síntesis adoptada para llegar al complejo y puede ser cambiada por reacciones adicionales para adaptarse al procedimiento de activación posterior en la polimerización. Por ejemplo se prefiere alquilo cuando se utilizan aniones no coordinantes tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio o tris (pentafluorofenil)borano. En otra realización dos grupos L pueden estar unidos para formar un grupo saliente dianiónico, por ejemplo oxalato.

En otra realización, cada L' es independientemente seleccionado del grupo que consiste en éteres, tio-éteres, aminas, nitrilos, iminas, piridinas, y fosfinas, preferentemente éteres.

40 [0040] Los complejos descritos en la presente memoria pueden lograrse a través de diferentes vías de síntesis, todo produciendo el complejo con un ligando tridentado coordinado de piridildiamido. Las estructuras ejemplares del complejo de metales de transición de piridildiamido se muestran a continuación en el Diagrama 1.

Diagrama 1

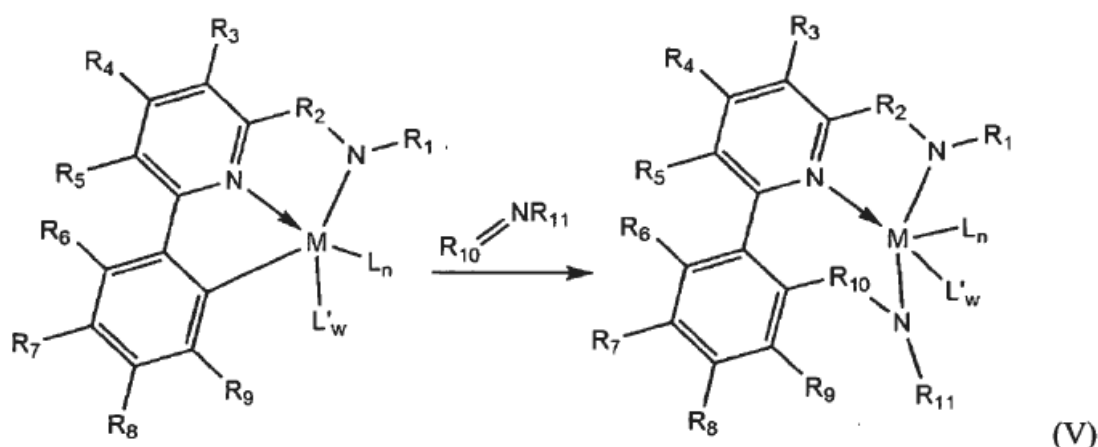


En un segundo aspecto de la invención, se proporcionan diversos procesos para sintetizar los complejos del primer aspecto, tal como los mostrados anteriormente. Algunos de estos procesos pueden utilizar productos intermedios que son nuevos en su propio derecho y forman un aspecto adicional de la invención.

Una primera metodología sintética se basa en la inserción formal de una imina en el enlace de metal-carbono de un grupo arilo orto-metalado de un complejo de metal de piridilamido intermediario sintetizado por separado. La inserción de los resultados de imina en la sustitución del enlace de metal-carbono con un enlace de metal-amido. Así, el complejo de metal-ligando original en el que el ligando fue coordinado al metal a través de dos dadores de nitrógeno y un dador de carbono, se refiere como ligandos y complejos NNC, se ha transformado fundamentalmente de modo que ahora se coordina a través de tres dadores de nitrógeno, referido como ligandos y complejos NNN. Un compuesto que contiene un doble enlace de carbono-nitrógeno, tal como la imina $R_{11}N=C(R_{12})(R_{13})$, puede ser insertado en un enlace de metal-arilo para formar un complejo NNN con un anillo quelato de cinco miembros y uno siete miembros. R_{11} , R_{12} y R_{13} son como se define más arriba. Los complejos de metal de piridilamido intermediarios (NNC) pueden tener actividad de polimerización catalítica por sí mismos. La invención permite que el desempeño de dichos complejos intermediarios sea modificado para llegar a nuevas posibilidades en términos de desempeño de polimerización y estructuras catalizadoras.

Por ejemplo el complejo NNN C5 que se muestra en el Diagrama 1 más arriba puede fabricarse a partir del complejo intermediario NNC que contiene Hf referido como Int-5 en la forma descrita en los ejemplos como "Síntesis de Int-5 con ligando tridentado N-N-C". Int-5 es análogo a algunos complejos descritos en US 6.900.321.

Se pueden utilizar otras vías sintéticas, más generales, para la preparación de complejos del tipo mostrado en el Diagrama 1 que emplea piridil diaminas o sus derivados de metales alcalinos térreos o alcalinos en vez de complejos intermediarios NNC. La invención puede utilizar iminas, carbodiimidas, isocianatos, isotiocianatos, o otros reactivos que contienen dobles enlaces de carbono-nitrógeno para producir ligandos tridentados NNN. El uso de iminas es de particular interés, lo que dará ligandos tridentados dadores de piridilamido. La ecuación V a continuación muestra un ejemplo general de la formación de un complejo NNN a partir de un complejo NNC y un reactivo con un doble enlace carbono-nitrógeno.

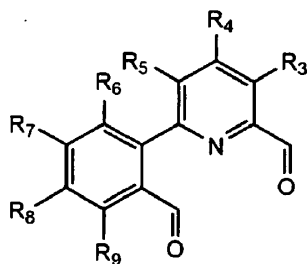


donde M, L, L', w, n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ y R₁₁ son como se define más arriba.

Una segunda metodología sintética es sintetizar un nuevo precursor de ligando auxiliar NNN neutro adecuado que pueda luego ser coordinado con el metal de transición en el complejo de una manera tridentada NNN. Esta vía difiere de la primera metodología sintética en que no utiliza los complejos NNC como intermediarios. Una opción para esta metodología es hacer reaccionar un piridildiamina neutra con reactivos de metalo-amida o organometálicos adecuados. Para una opción alternativa a esta metodología la piridildiamina puede ser desprotonada utilizando un reactivo de organo-litio o organo-magnesio y entonces esta especie de piridildiamido se puede hacer reaccionar con un haluro de metal. Un ejemplo de la primera opción se encuentra en la sección de ejemplos bajo el título "Síntesis de C7 con ligando tridentado NNN". Ese ejemplo específico describe la reacción de la piridildiamina L4 con la metaloamida Zr(NMe₂)₄ para formar el complejo NNN C7.

La preparación de ligandos NNN neutros a utilizar en la segunda metodología sintética se puede fabricar de varias maneras utilizando procedimientos de química orgánica sintética establecidos y algunos nuevos intermediarios. Una vía sintética general que puede usarse para preparar precursores de ligandos de piridildiamina que tienen sustitución idéntica (es decir, los grupos R son idénticos en el compuesto E del Esquema 1) de las aminas se muestra en la parte superior del Esquema 1. En el primer paso el ácido borónico comercialmente disponible (Sigma-Aldrich) se acopla con B utilizando las condiciones de tipo Suzuki para dar el dialdehído C. Las condiciones de reacción típicas utilizarían un equivalente de ácido borónico A, 0,8 a 1,2 equivalentes de compuesto B, 1,0 a 1,4 equivalentes de Na₂CO₃, 0,001 a 0,05 equivalentes de catalizadores adecuados tal como Pd(PPh₃)₄, y una mezcla bifásica de disolventes compuesta de volúmenes aproximadamente iguales de tolueno y 4: 1 de agua: metanol.

El di-aldehído es un compuesto nuevo que se puede utilizar como un intermediario en otras síntesis. De ese modo, la invención también proporciona nuevos compuestos para fabricar los precursores de ligandos. El dialdehído tiene la fórmula general:

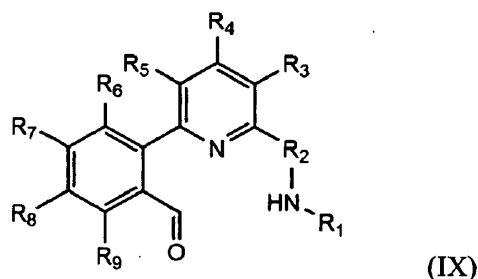


donde R₃ a R₉ son como se define más arriba.

El dialdehído C puede reaccionar con un grupo arilo o alquil amina en presencia de un catalizador ácido para formar la di-imina D como se muestra en el Esquema 1. El compuesto D se puede reducir entonces con varias fuentes de hidruro para formar la piridildiamina E. Las condiciones de reacción típicas que se pueden utilizar son las siguientes. Un equivalente molar del dialdehído C se combina con 2,0 equivalentes de la amina, 0,00 a 0,05 equivalentes de un catalizador ácido tal como ácido p-toluenosulfónico monohidratado (Sigma-Aldrich), y disolvente de tolueno o benceno para formar una mezcla que está entre 0,05 y 1,0 M en el dialdehído de partida. La mezcla se calienta hasta reflujo mientras es equipada con una trampa Dean-Stark para eliminar el agua formada por destilación azeotrópica. Después de 2 a 48 horas la eliminación de los elementos volátiles ofrece la diimina D. La diimina D puede ser reducida a la diamina E por reacción de soluciones 0,1 a 1,0 M de D en disolventes etéreos, tal como éter

diétilico o tetrahidrofurano, con 0,3 a 1,4 equivalentes molares de LiAlH_4 . Alternativamente, se puede utilizar NaBH_4 en alcohol u otros reductores de borohidruro en lugar de LiAlH_4 .

- Una segunda vía de síntesis general a ligandos neutros NNN se demuestra en la parte inferior del Esquema 1. Esta vía sintética general es especialmente versátil en que puede ser utilizada para fabricar piridil diaminas asimétricamente sustituidas tal como el compuesto M en el Esquema 1 donde R no es igual a R'. La secuencia puede comenzar con la formación de imina F por reacción del aldehído B con un alquil o aril amina. Típicamente un equivalente molar del aldehído B se mezcla con un equivalente de la amina en tolueno o benceno para formar una solución que está entre 0,05 y 1,0M en el aldehído B. Después se añade 0,001 a 0,05 equivalentes molares de un ácido catalizador tal como monohidrato de ácido p-toluenosulfónico y la mezcla se calienta hasta reflujo mientras es equipada con una trampa Dean -Stark para eliminar el agua que se forma. El producto F entonces puede hacerse reaccionar con cualquiera de organo-litio o Grignard para formar la amina G. Alternativamente, el compuesto F se podría reducir con una fuente de hidruro, tal como LiAlH_4 , para formar G'. El compuesto G puede entonces ser acoplado con el ácido borónico A utilizando las condiciones de reacción Suzuki idénticas a las descritas anteriormente para formar el compuesto K.
- El intermediario utilizado para la preparación de precursores de ligandos asimétricamente sustituidos puede utilizar un compuesto que permite aminaciones sucesivas. Por consiguiente, la invención también proporciona un nuevo compuesto IX de la siguiente manera:

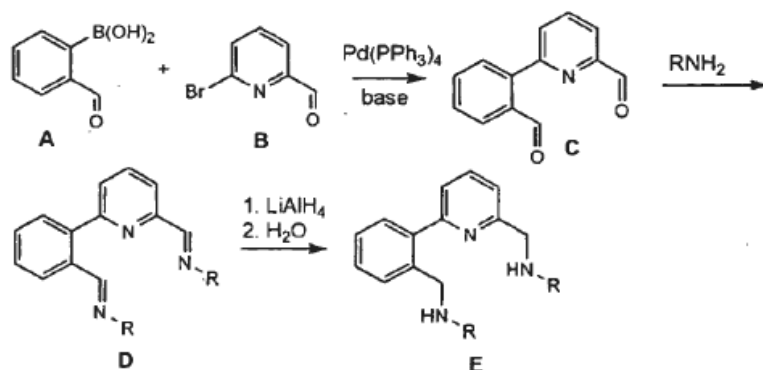


en la que R_1 , R_2 , y R_3 a R_9 son como se define más arriba.

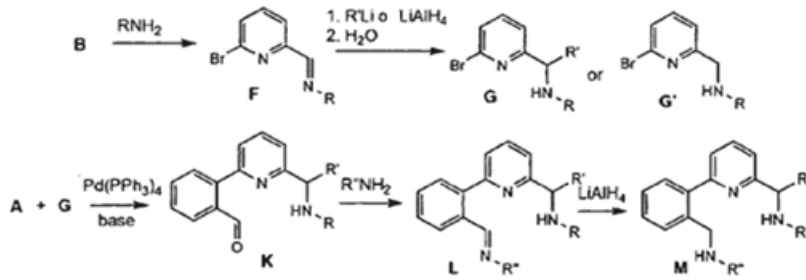
- El aldehído K puede hacerse reaccionar con aminas primarias para formar la imina J. Las condiciones de reacción son las mismas que las descritas anteriormente para la formación del compuesto F. El compuesto J se puede reducir a la diamina L por reacción de soluciones 0,1 a 1,0 M de D en disolventes etéreos, tal como éter diétilico o tetrahidrofurano, con 0,3 a 1,4 equivalentes molares de LiAlH_4 . Alternativamente, se puede utilizar NaBH_4 en alcohol u otros reductores de borohidruro en lugar de LiAlH_4 .
- Los esquemas de reacción debatidos anteriormente para fabricar los precursores de ligandos auxiliares se exponen a continuación:

Esquema 1. Un par de vías sintéticas a ligandos de piridildiamina.

Vía para grupos amina sustituidos simétricamente



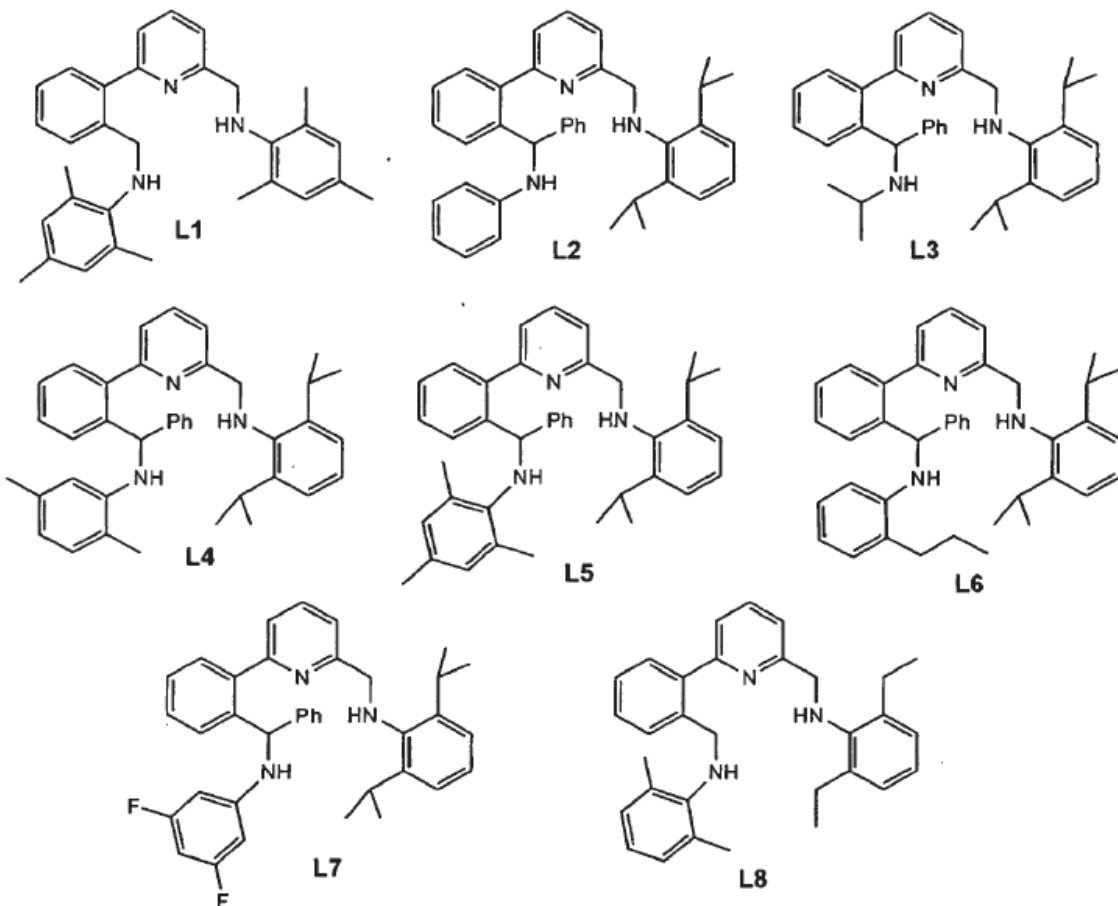
Vía para grupos amina sustituidos asimétricamente



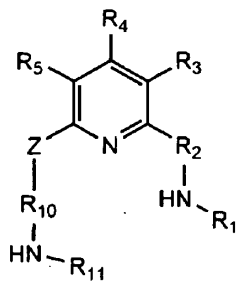
donde R, R', R'' son, independientemente, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, preferentemente grupos alquilo.

- 5 Estas opciones de proceso sintético pueden dar lugar a los precursores de ligandos auxiliares siguientes que se pueden usar también para hacer los complejos mostrados en el Diagrama 1 anterior por reacción con un reactivo organometálico o metaloamida apropiado o por reacción de los derivados de piridildiamido, a través de desprotonación con reactivos de organolitio o organomagnesio, y con una sal de metal de transición.

Diagrama 2. Ligandos de piridildiamina y sus abreviaturas.



En un aspecto adicional de la invención por tanto se pueden fabricar diversos precursores de ligandos auxiliares o intermediarios, que son nuevos y útiles para algunas de las vías de proceso para fabricar ligandos auxiliares discutidos anteriormente. En este aspecto la invención proporciona un compuesto de piridil diamina para su uso en la fabricación de un complejo de metales de transición cuyo compuesto es de la fórmula general (II).



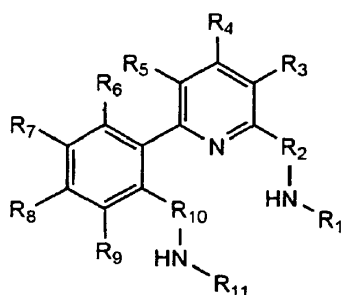
5

(II)

en la que Z, R₁ a R₅, R₁₀ y R₁₁ tienen el significado indicado más arriba.

En cuanto a los mismos complejos de metales de transición los patrones de sustitución pueden variar ampliamente para proporcionar un amplio intervalo de opción estructural para el complejo de metal de transición final. Para los complejos preferidos, los precursores de ligandos auxiliares pueden tener una estructura donde Z puede ser un grupo arilo como se muestra en la fórmula general (III).

10



(III)

siendo R₁ a R₁₁ independientemente seleccionado como se indica más arriba.

Los complejos sintetizados se pueden usar como los componentes de metal de transición para los catalizadores utilizados para la polimerización o oligomerización de alquenos. Estos complejos se pueden usar en combinación con activadores apropiados para la polimerización de olefinas tal como polímeros a base de etileno o polímeros a base de propileno, incluyendo la polimerización de etileno-octeno. También pueden tener actividad en la oligomerización de etileno y pueden ser altamente activos.

15

En otras realizaciones, es preferible que R₁ a R₁₃ contengan hasta 30 y no más que 30 átomos de carbono, especialmente de 2 a 20 átomos de carbono. R₁ y R₁₁ sustituidos en el átomo de nitrógeno son preferentemente seleccionados entre el grupo arilo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, especialmente grupos fenilo. Se prefiere que R₁ y R₁₁ se selecciona de entre los grupos arilo o alquilo y que R₁₂ a R₁₅ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, grupos alquilo y arilo tal como fenilo. Los grupos fenilo pueden estar sustituidos con alquilo. Los sustituyentes alquilo pueden ser alquilos de cadena lineal pero incluyen alquilos ramificados.

20

Preferentemente cada R₁ y R₁₁ son un grupo fenilo sustituido con uno o ambos de los carbonos adyacentes al carbono unido al nitrógeno amido que es sustituido con un grupo que contiene entre uno a diez carbonos. Algunos ejemplos específicos incluirían R₁ y R₁₁ siendo seleccionados de entre un grupo que incluye 2-metilfenilo, 2-isopropilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, mesitilo, 2,6-dietilfenilo, y 2,6-diisopropilfenilo.

25

R₂ se selecciona preferentemente a partir de restos donde E es carbono, especialmente un resto -C(R₁₂)(R₁₃)- donde R₁₂ es hidrógeno y R₁₃ es un grupo arilo o un grupo bencilo (preferentemente un anillo fenilo unido a través de un resto alquilenos tal como metileno al átomo C). El grupo fenilo puede estar sustituido a continuación, como se debatió anteriormente. Preferentemente R₃ a R₉ son hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Preferentemente 0, 1 o 2 de R₃ a R₉ son sustituyentes alquilo.

30

El complejo piridildiamido-metal I está coordinado el centro metálico como un ligando tridentado a través de dos dadores de amido y un dador de piridilo. El centro metálico M es un metal de transición de los Grupos 3 a 12. Si bien en su uso como un catalizador, según la teoría actual M está preferentemente en su estado de valencia cuatro, es posible crear compuestos en los que M tiene un estado de valencia reducido y recupera su estado de valencia

35

formal en la preparación del sistema de catalizadores poniéndose en contacto con un activador. Preferentemente además del ligando de piridildiamido, el metal M también está coordinado a n número de ligandos aniónicos, siendo n de 1 a 4. Los dadores aniónicos son típicamente haluro o alquilo, pero un amplio intervalo de otros grupos aniónicos son posibles incluyendo algunos que están covalentemente unidos entre sí para formar moléculas que podrían considerarse dianiónicas, tal como oxalato. Para ciertos complejos es probable que hasta tres bases neutrales de Lewis (L'), típicamente éteres, también podrían estar coordinadas con el centro metálico. En una realización preferente w es 0, 1, 2 o 3.

Para las formas estereoregulares de polimerización, y / o variaciones en las propiedades de polimerización dentro de las estructuras isómeras, preferentemente Z es un grupo arilo y R_{12} no es igual que R_{13} y R_{14} no es igual que R_{15} . Preferentemente R_2 y R_{10} son centros de quiralidad. Adecuadamente, entonces el anillo quelato de siete miembros formado por M-N- R_{10} -C-C-C-N introduce un tercer elemento quiral debido a la conformación adoptada por el gran anillo, como se muestra en las estructuras de estado sólido en las Figuras 1 y 2. Esto también está indicado en los datos de $^1\text{H-RMN}$ para muchos de los complejos NNN, tal como Cl, presentados en la sección experimental. De ese modo las mezclas diastereoisoméricas de los complejos son accesibles, que cuando se utilizan con activadores para oligomerizar o polimerizar alquenos pueden dar productos de poliolefina con amplias polidispersidades con respecto a los catalizadores típicos "de un solo sitio", que demuestran valores de M_n / M_w normalmente alrededor de 2. Es preferente que E sea carbono.

Muchas de las opciones y pasos de síntesis se describen en conexión con la preparación de complejos que tienen sistemas de ligandos tridentados NNC análogos como se refiere anteriormente. Estos detalles se centrarán en las opciones dentro de las amplias categorías descritas anteriormente y las diferencias con respecto a opciones anteriores de síntesis que tienen configuraciones tridentadas NNC.

En una realización preferida Z se define como un arilo de modo que el complejo corresponde a la fórmula IV, y E se define como carbono, y M se define como Zr y / o Hf, y R_1 y R_{11} son grupos arilo conteniendo cada uno entre 6 a 20 carbonos.

Una síntesis preferida de los complejos de piridildiamido es la reacción de los precursores de ligandos de piridildiamina neutros con una metaloamida, incluyendo $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$, $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$, y $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$. Otra síntesis preferida de los complejos de piridildiamido es la reacción de los precursores de ligandos de piridildiamina neutros con un reactivo de organolitio para formar el derivado de piridildiamido dilitio seguido de la reacción de esta especie, ya sea con una sal de metal de transición, incluyendo ZrCl_4 , HfCl_4 , $\text{ZrCl}_4(1,2\text{-dimetoxietano})$, $\text{HfCl}_4(1,2\text{-dimetoxietano})$, $\text{ZrCl}_4(\text{tetrahidrofurano})_2$, $\text{HfCl}_4(\text{tetrahidrofurano})_2$, $\text{ZrBn}_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)$, $\text{HfBn}_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)$. Otra síntesis preferida de los complejos de piridildiamido es la reacción de los precursores de ligandos de piridildiamina neutros con un reactivo organometálico, incluyendo ZrBn_4 , $\text{ZrBn}_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$, HfBn_4 , $\text{HfBn}_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$.

En otra realización, Z es un anillo de 5 miembros (tal como ciclopentadieno sustituido o no sustituido, "Cp"). En una realización particular, Z es un grupo ferrocenilo donde uno de anillos Cp se une a R_{10} al anillo piridilo.

Activadores

Después de que los complejos se han sintetizado, los sistemas catalizadores pueden formarse mediante la combinación de ellos con activadores de cualquier manera conocida en la literatura incluyendo mediante soporte de los mismos para su uso en la polimerización en fase gaseosa o en suspensión. Los sistemas catalizadores también pueden añadirse a o generarse en la polimerización en solución o polimerización en masa (en el monómero). El sistema catalizador típicamente comprende un complejo como se describe más arriba y un activador tal como alumoxano o un anión no coordinante. La activación puede llevarse a cabo utilizando solución de alumoxano incluyendo alumoxano de metilo, referido como MAO, así como MAO modificado, denominado en este documento como MMAO, que contiene algunos grupos alquilo superior para mejorar la solubilidad. EL MAO particularmente útil se puede comprar en Albemarle en una solución al 10% en peso en tolueno. El sistema catalizador empleado en la presente invención preferentemente utiliza un activador seleccionado de alumoxanos, tal como metil alumoxano, metil alumoxano modificado, etil alumoxano, iso-butyl alumoxano y similares.

Cuando se utiliza un alumoxano o alumoxano modificado, la relación molar del complejo y activador es de aproximadamente 1: 3000 a 10: 1; alternativamente, 1: 2000 a 10: 1; alternativamente, 1: 1000 a 10: 1; alternativamente, 1: 500 a 1: 1; alternativamente, 1: 300 a 1: 1; alternativamente, 1: 200 a 1: 1; alternativamente, 1: 100 a 1: 1; alternativamente 1:50 a 1: 1; alternativamente 1:10 a 1: 1. Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador con un exceso molar de 5000 veces sobre el precursor catalizador (por sitio catalítico del metal). La relación mínima preferida de activador y complejo es la relación molar 1: 1.

La activación también se puede realizar utilizando aniones no coordinantes, referidos como NCA, del tipo descrito en el documento EP 277 003 A1 y EP 277 004 A1. NCA se puede añadir en la forma de un par iónico utilizando, por ejemplo, $[\text{DMAH}]^+ [\text{NCA}]^-$ en el que el cation N,N-dimetilanilinio (DMAH) reacciona con un grupo saliente básico en el complejo de metales de transición para formar un catión del complejo de metal de transición y $[\text{NCA}]^-$. El catión

en el precursor puede, alternativamente, ser tritilo. Alternativamente, el complejo de metales de transición puede hacerse reaccionar con un precursor neutro NCA, tal como $B(C_6F_5)_3$, que abstrae un grupo aniónico del complejo para formar una especie activada. Los activadores útiles incluyen tetraquis(pentafluorofenil)borato de N, N-dimetilanilinio (es decir, $[[PhNMe_2H]B(C_6F_5)_4]$) y tetraquis (heptafluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, donde Ph es fenilo, y Me es metilo.

Los activadores adicionalmente preferidos útiles en la presente memoria incluyen los descritos en el documento US 7.247.687, en la columna 169, línea 50 a la columna 174, línea 43, en particular la columna 172, línea 24 a la columna 173, línea 53.

Cuando se utiliza un NCA (tal como un activador estequiométrico iónico o neutro), la relación molar de complejo y activador es típicamente de 1:10 a 1:1; 1:10 a 10:1; 1:10 a 2:1; 1:10 a 3:1; 1:10 a 5:1; 1:2 a 1,2:1; 1:2 a 10:1; 1:2 a 2:1; 1:2 a 3:1; 1:2 a 5:1; 1:3 a 1,2:1; 1:3 a 10:1; 1:3 a 2:1; 1:3 a 3:1; 1:3 a 5:1; 1:5 a 1:1; 1:5 a 10:1; 1:5 a 2:1; 1:5 a 3:1; 1:5 a 5:1; 1:1 a 1,1:2.

Alternativamente un co-activador también puede utilizarse en el sistema catalizador en la presente memoria. La relación molar del complejo y co-activador es de 1:100 a 100:1; 1:75 a 75:1; 1:50 a 50:1; 1:25 a 25:1; 1:15 a 15:1; 1:10 a 10:1; 1:5 a 5:1, 1:2 a 2:1; 1:100 a 1:1; 1:75 a 1:1; 1:50 a 1:1; 1:25 a 1:1; 1:15 a 1:1; 1:10 a 1:1; 1:5 a 1:1; 1:2 a 1:1; 1:10 a 2:1.

Soportes

Los complejos descritos en este documento pueden estar soportados (con o sin un activador) por cualquier procedimiento eficaz para soportar otros sistemas catalizadores de coordinación, significando efectivo que el catalizador así preparado se puede utilizar para la oligomerización o polimerización de olefina en un proceso heterogéneo. El precursor de catalizador, activador, co-activador, si es necesario, disolvente adecuado, y soporte se pueden añadir en cualquier orden o simultáneamente. Típicamente, el complejo y activador se pueden combinar en el disolvente para formar una solución. Entonces se añade el soporte, y la mezcla se agita durante 1 minuto a 10 horas. El volumen total de la solución puede ser mayor que el volumen de poro del soporte, pero algunas realizaciones limitan el volumen de la solución total por debajo de aquel necesario para formar un gel o suspensión (alrededor de 90% a 400%, preferentemente aproximadamente 100-200% del volumen de poro). Después de agitar, el disolvente residual se elimina al vacío, típicamente a temperatura ambiente y durante 10-16 horas. Pero son posibles más o menos tiempo y temperaturas.

El complejo también puede estar soportado en ausencia del activador; en ese caso, se añade el activador (y co-activador si es necesario) a la fase líquida de un proceso de polimerización. Además, dos o más complejos diferentes pueden ser colocados sobre el mismo soporte. Asimismo, dos o más activadores o un activador y co-activador pueden ser colocados en el mismo soporte.

Los soportes de partículas sólidos adecuados típicamente están comprendidos por materiales de óxido refractario o polimérico, siendo cada uno preferentemente poroso. Preferentemente cualquier material de soporte que tiene un tamaño medio de partícula mayor de 10 μm es adecuado para su uso en la presente invención. Varias realizaciones seleccionan un material de soporte poroso, tal como por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, por ejemplo cloruro de magnesio y materiales de soporte resinosos tal como poliolefina de poliestireno o compuestos poliméricos o cualquier otro material de soporte orgánico y similares. Algunas realizaciones seleccionan materiales de óxidos inorgánicos como el material de soporte incluyendo metal del Grupo 2, 3, 4, 5, 13, 14 u óxidos metaloides. Algunas realizaciones seleccionan los materiales de soporte catalizadores para incluir sílice, alúmina, sílice-alúmina, y sus mezclas. Otros óxidos inorgánicos pueden servir ya sea solos o en combinación con sílice, alúmina, o sílice-alúmina. Estos son magnesia, titanía, zirconia, y similares. Los materiales ácidos de Lewis tal como montmorillonita y arcillas similares también pueden servir como un soporte. En este caso, el soporte puede opcionalmente duplicarse como componente activador, sin embargo, un activador adicional también puede ser utilizado.

El material de soporte puede ser pretratado mediante cualquier número de procedimientos. Por ejemplo, los óxidos inorgánicos pueden ser calcinados, tratados químicamente con agentes dehidroxilaantes tal como alquilos de aluminio y similares, o ambos.

[0076] Como se indicó anteriormente, los vehículos poliméricos también serán adecuados, de acuerdo con la invención, véanse por ejemplo las descripciones en los documentos WO 95/15815 y US 5.427.991. Los procedimientos divulgados podrán utilizarse con los complejos catalizadores, activadores o sistemas catalíticos de la presente invención para adsorber o absorberse en los soportes poliméricos, particularmente si están conformados por partículas porosas, o pueden estar unidos químicamente a través de grupos funcionales unidos a o en el cadenas poliméricas.

Los soportes útiles típicamente tienen una superficie de 10 a 700 m^2/g , un volumen de poros de 0,1-4,0 cc/g y un tamaño medio de partícula de 10-500 μm . Algunas realizaciones seleccionan una superficie de 50 a 500 m^2/g , un volumen de poros de 0,5-3,5 cc/g , o un tamaño medio de partícula de 20-200 μm . Otras realizaciones seleccionan una superficie de 100 a 400 m^2/g , un volumen de poros de 0,8-3,0 cc/g , y un tamaño medio de partícula de 30-100

µm. Los soportes útiles suelen tener un tamaño de poro de 10 a 1.000 Angstrom, alternativamente 50 a 500 Angstrom, o 75 a 350 Angstrom.

5 Los complejos catalizadores descritos en este documento generalmente se depositan sobre el soporte en un nivel de carga de 10-100 micromoles de complejo por gramo de soporte sólido; alternativamente 20-80 micromoles de complejo por gramo de soporte sólido; o 40-60 micromoles de complejo por gramo de soporte. Pero mayores o menores valores pueden utilizarse siempre que la cantidad total de complejo sólido no exceda el volumen de poros del soporte.

Polimerización

10 Los complejos catalizadores de la invención son útiles en la polimerización de monómeros insaturados conocidos convencionalmente por pasar por polimerización catalizada con metaloceno tal como polimerización en suspensión, en fase gaseosa, y de alta presión. Por lo general uno o más de los complejos descritos en este documento, uno o más activadores, y uno o más monómeros se ponen en contacto para producir polímeros. Los complejos pueden ser soportados y como tal serán particularmente útiles en los conocidos modos de funcionamiento de lecho fijo, lecho móvil, lecho fluido, suspensión, solución, o en masa llevados a cabo en reactores simples, en serie o paralelos.

15 Uno o más reactores en serie o en paralelo se pueden usar en la presente invención. Los complejos, activador y cuando sea necesario, co-activador, se pueden administrar como una solución o suspensión, ya sea por separado al reactor, activada en línea justo antes del reactor, o preactivada y bombeada como una solución o suspensión activada al reactor. Las polimerizaciones se llevan a cabo en cualquier operación de un solo reactor, en el que el monómero, comonómeros, catalizador / activador / co-activador, agente de barrido y modificadores opcionales, se añaden continuamente a un solo reactor o en operación de reactor en serie, en el que se añaden los componentes anteriores a cada uno de dos o más reactores conectados en serie. Los componentes catalizadores se pueden añadir al primer reactor en la serie. El componente catalizador también se puede añadir a ambos reactores, con un componente que se añade a la primera reacción y otro componente para otros reactores. En una realización preferida, el complejo se activa en el reactor en presencia de olefina

25 En una realización particularmente preferente, el proceso de polimerización es un proceso continuo.

30 El proceso de polimerización utilizado en la presente memoria típicamente comprende poner en contacto uno o más monómeros de alqueno con los complejos (y, opcionalmente, activador) descritos en este documento. Para efectos de la presente invención los alquenos se definen para incluir múltiples alquenos (tal como dialquenos) y alquenos que tienen sólo un doble enlace. La polimerización puede ser homogénea (solución o polimerización en masa) o heterogénea (suspensión -en un diluyente líquido, o fase gaseosa -en un diluyente gaseoso). En el caso de polimerización en fase gaseosa o suspensión heterogénea, el complejo y activador pueden estar soportados. La sílice es útil como un soporte en el presente documento. Los agentes de transferencia de cadena (tal como hidrógeno o zinc dietílico) se pueden usar en la práctica de la presente invención.

35 Los presentes procesos de polimerización pueden llevarse a cabo preferentemente en condiciones que preferentemente incluyen una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 200 °C, preferentemente de 60 °C a 195 °C, preferentemente de 75 °C a 190 °C. El proceso puede llevarse a cabo a una presión de 0,05 a 1,500 MPa. En una realización preferente, la presión es de entre 1,7 MPa y 30 MPa, o en otra realización, especialmente en condiciones supercríticas, la presión es de entre 15 MPa y 1500 Mpa.

Monómeros

40 Los monómeros útiles en la presente memoria incluyen olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, alternativamente de 2 a 12 átomos de carbono (preferentemente etileno, propileno, butileno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, y dodeceno) y, opcionalmente, también polienos (tal como dienos). Los monómeros particularmente preferidos incluyen etileno, y mezclas de alfa olefinas C2 a C10, tal como etileno-propileno, etileno-hexeno, etileno-octeno, propileno-hexeno, y similares.

45 Los complejos descritos en este documento también son particularmente eficaces para la polimerización de etileno, ya sea solos o en combinación con al menos otro monómero olefínicamente insaturado, tal como una α -olefina C3 a C20, y particularmente una α -olefina C3 a C12. Asimismo, los presentes complejos también son particularmente eficaces para la polimerización de propileno, ya sea solos o en combinación con al menos otro monómero olefínicamente insaturado, tal como etileno o una α -olefina C4 a C20, y particularmente una α -olefina C4 a C20. Los ejemplos de α -olefinas preferidas incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, noneno-1, deceno-1, dodeceno-1, 4-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, 3, 5, 5-trimetilhexeno-1, y 5-etilnoneno-1.

55 En algunas realizaciones, la mezcla de monómeros puede comprender también uno o más dienos hasta 10% en peso, tal como de 0,00001 hasta 1,0% en peso, por ejemplo de 0,002 a 0,5% en peso, tal como de 0,003 a 0,2% en peso, basado en la mezcla de monómeros. Los ejemplos no limitantes de dienos útiles incluyen, ciclopentadieno, norbornadieno, dicitopentadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,5-

heptadieno, 1,6-heptadieno, 6-metil-1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 7-metil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno, land 9-metil-1,9-decadieno.

5 Cuando se utilizan olefinas que dan lugar a la ramificación de cadena corta, tal como propileno, los sistemas catalizadores pueden, en condiciones apropiadas, generar polímeros estereorregulares o polímeros que tienen secuencias estereorregulares en las cadenas de polímero.

Agentes de barrido

10 En algunas realizaciones, al utilizar los complejos que se describen en la presente memoria, particularmente cuando son inmovilizados en un soporte, el sistema catalizador comprenderá adicionalmente uno o más compuestos de barrido. Aquí, el término compuesto de barrido significa un compuesto que elimina las impurezas polares del ambiente de reacción. Estas impurezas afectan negativamente la actividad y la estabilidad del catalizador. Típicamente, el compuesto de barrido será un compuesto organometálico tal como compuestos organometálicos del grupo 13 de las Patentes Estadounidenses 5.153.157, 5.241.025 y WO-A-91/09882, WO-A-94/03506, WO-A-93/14132, y aquellos de WO 95/07941. Los compuestos ejemplares incluyen trietil aluminio, trietil borano, tri-iso-butil aluminio, metil alumoxano, iso-butil alumoxano, y tri-n-octil aluminio. Estos compuestos de barrido que tienen 15 sustituyentes de hidrocarbilo lineales C6-C20 o voluminosos conectados al centro de metal o metaloide generalmente minimizan la interacción adversa con el catalizador activo. Los ejemplos incluyen trietilaluminio, pero más preferentemente, compuestos voluminosos tal como tri-iso-butil aluminio, tri-iso-prenil aluminio, compuestos de aluminio sustituidos con aquilo lineales de cadena larga, tal como tri-n-hexil aluminio, tri-n-octil aluminio, o tri-n-dodecil aluminio. Cuando se utiliza alumoxano como activador, cualquier exceso arriba de aquel necesario para la 20 activación barrerá las impurezas y los compuestos de barrido adicionales pueden ser innecesarios. Los alumoxanos también pueden añadirse en cantidades de barrido con otros activadores, por ejemplo, metilalumoxano, $[\text{Me}_2\text{HNPh}]^+[\text{B}(\text{pfp})_4]^-$ o $\text{B}(\text{pfp})_3$ (perfluorofenil = pfp = C_6F_5).

25 En una realización preferente, dos o más complejos se combinan con zinc dietílico en el mismo reactor con monómero. Alternativamente uno o más complejos se combinan con otro catalizador (tal como un metaloceno) y zinc dietílico en el mismo reactor con monómero.

Productos poliméricos

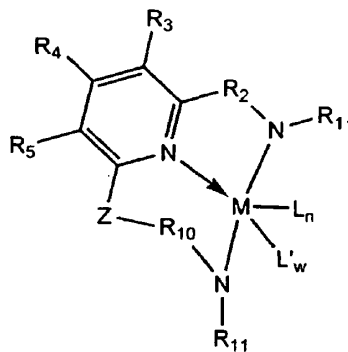
30 Si bien el peso molecular de los polímeros producidos en el presente documento está influenciados por las condiciones del reactor incluyendo la temperatura, concentración de monómero y la presión, la presencia de agentes de terminación de cadena y similares, los productos de copolímero y homopolímero producidos por el presente procedimiento pueden tener un Mw de alrededor de 1000 a aproximadamente 2.000.000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 600.000 g/mol, o alternativamente de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, según lo determinado por GPC. Los polímeros preferidos producidos aquí pueden ser homopolímeros o copolímeros. En una realización preferente el/los comonómero/s están presentes en hasta 50% en moles, preferentemente de 0,01 a 40% en moles, preferentemente de 1 a 30% en moles, preferentemente 35 de 5 a 20% en moles.

Usos finales

40 Los artículos polímeros producidos utilizando el presente documento pueden incluir, por ejemplo, artículos moldeados (tal como recipientes y botellas, envases domésticos por ejemplo, contenedores de químicos industriales, botellas para el cuidado personal, envases médicos, tanques de combustible, y artículos de almacenamiento, juguetes, láminas, tubería, tubos) películas, telas no tejidas, y similares. Se debe apreciar que la lista de aplicaciones anterior es meramente ejemplar, y no se pretende que sea limitativa.

En otra realización, la presente invención se refiere a:

1. Un complejo de metal de transición de piridildiamido para su uso en polimerización de alqueno que tiene la fórmula general (I)



5 en la que:

M es un metal del Grupo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12;

Z es $-(R_{14})_pC-C(R_{15})_q-$,

10 donde R_{14} y R_{15} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos), y hidrocarbilos sustituidos, y en la que los grupos adyacentes R_{14} y R_{15} pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo aromático o saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales,

p es 1 o 2, y

q es 1 o 2;

15 R_1 y R_{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilos), y grupos sililo;

20 R_2 y R_{10} son cada uno, independientemente, $-E(R_{12})(R_{13})-$ siendo E carbono, silicio o germanio, y siendo cada R_{12} y R_{13} independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos, arilos), alcoxi, sililo, amino, ariloxi, hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilo), halógeno, y fosfino, R_{12} y R_{13} pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 4, 5, 6, o 7 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales, o R_{12} y R_{13} pueden unirse para formar un anillo heterocíclico saturado, o un anillo heterocíclico sustituido saturado donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

25 R_3 , R_4 , y R_5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R_3 & R_4 , y/o R_4 & R_5) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

L es un grupo saliente aniónico, donde los grupos L pueden ser iguales o diferentes y cualquiera dos grupos L pueden estar unidos para formar un grupo saliente dianiónico;

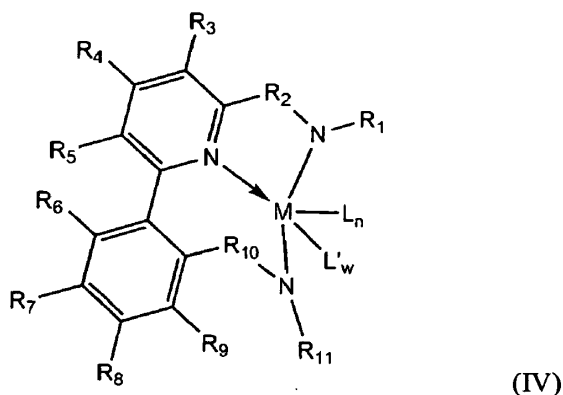
30 n es 0, 1, 2, 3, o 4;

L' es base de Lewis neutral; y

w es 0, 1, 2, 3 o 4.

35 2. El complejo de acuerdo al párrafo 1 en el que M es Ti, Zr, o Hf y/o Z es un grupo arilo sustituido que conecta por puente NR_{11} al resto del complejo mediante una cadena de tres átomos adyacentes de los cuales dos son carbonos adyacentes de un anillo fenilo sustituido y el tercero está covalentemente unido a uno de estos dos carbonos.

3. El complejo de acuerdo al párrafo 1 o párrafo 2 en el que Z es un grupo arilo de manera que el complejo es de la fórmula general IV



en la que

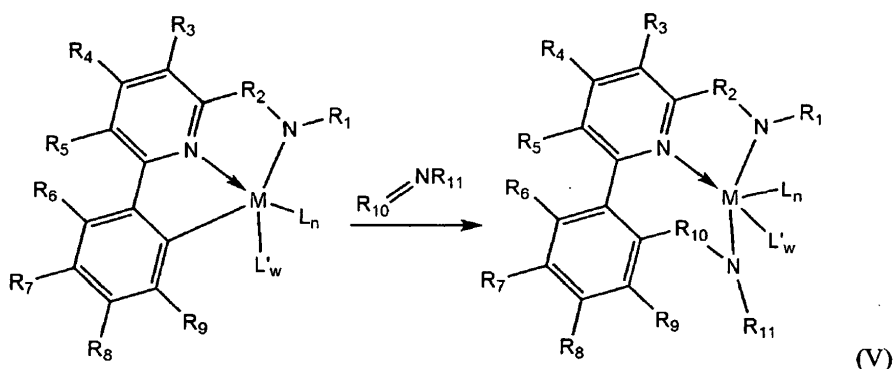
5 R_6 , R_7 , R_8 , y R_9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilo y arilo), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, halógeno, amino, y sililo, y los pares de posiciones, y en la que los grupos adyacentes R (R_6 & R_7 , y/o R_7 & R_8 , y/o R_8 & R_9) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; y M, L, L', w, n, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{10} y R_{11} son como se definen en el párrafo 1.

4. El complejo de acuerdo a cualquiera de los párrafos precedentes 1 a 3 en el que R_1 y R_3 a R_9 y/o R_{11} a R_{15} más arriba contienen no más que 30 átomos de carbono, especialmente de 2 a 20 átomos de carbono.

5. El complejo de acuerdo a cualquiera de los párrafos precedentes 1 a 4 en el que E es carbono y R_1 y R_{11} se seleccionan independientemente de grupos fenilo que están diversamente sustituidos con entre cero a cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF_3 , NO_2 , alcoxi, dialquilamino, hidrocarbilo (tal como alquilo y arilo) y hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilo) grupos con de uno a diez carbonos.

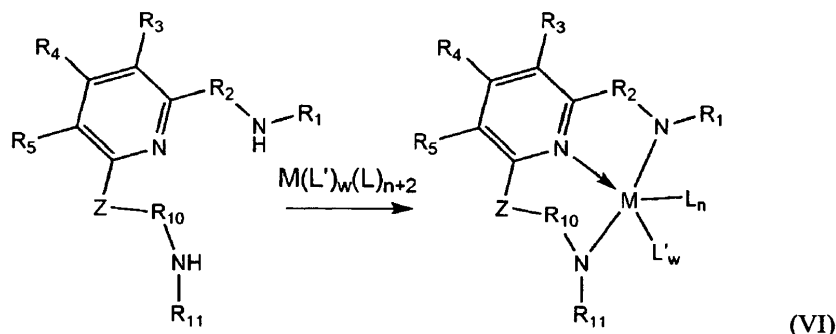
6. El complejo de acuerdo a cualquiera de los párrafos precedentes 1 a 5 en el que L es o son seleccionado/s de haluro, alquilo, arilo, alcoxi, amido, hidrido, fenoxi, hidroxilo, sililo, alilo, alquenoilo, y aquinilo; y L' es o son seleccionado/s de éteres, tio-éteres, aminas, nitrilos, iminas, piridinas, y fosfinas.

7. Proceso para preparar un complejo de piridildiamido de acuerdo a cualquiera de los párrafos precedentes 1 a 6 que comprende la inserción formal de una imina en el enlace de metal-carbono de un grupo arilo orto-metalado de un complejo de metal de piridilamido intermediario sintetizado en forma separada como se muestra en la ecuación V.



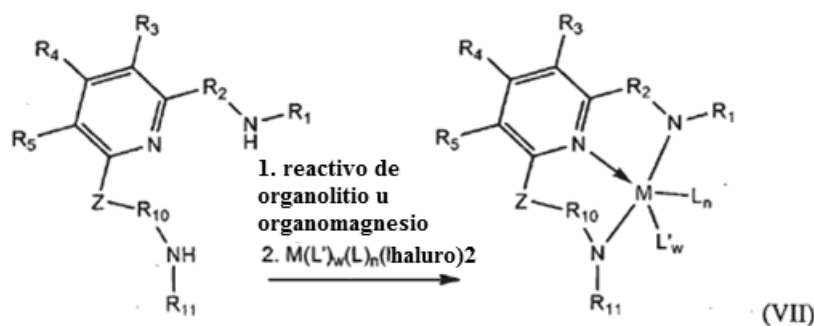
en la que M, L, L', w, n, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} y R_{11} son como se definen en el párrafo 1 y 3.

8. Proceso para preparar un complejo de acuerdo a cualquiera de los párrafos precedentes 1 a 6 que comprende la reacción de una piridildiamina con reactivos de metalo-amida o metalo-orgánicos como se muestra en la ecuación VI.



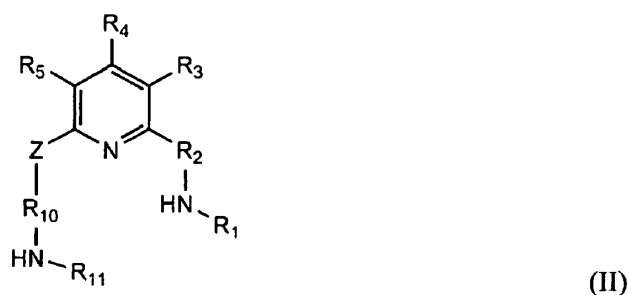
5 en la que M, L, L', Z, w, n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ son como se definen en el párrafo 1.

9. Proceso para preparar un complejo de acuerdo a cualquiera de los párrafos precedentes 1 a 6 en el que una piridildiamina es desprotonada utilizando un reactivo de organolitio u organomagnesio y después este reactivo de piridildiamido se hace reaccionar con un haluro de metal como se muestra en la ecuación VII.



10 en la que M, L, L', Z, w, n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ son como se definen en el párrafo 1.

10. Un compuesto de piridildiamina para su uso en la fabricación de un complejo de metal de transición cuyo compuesto es de la fórmula general (II)



en la que Z es $-(R_{14})_pC-C(R_{15})_q-$,

15 donde R₁₄ y R₁₅ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno hidrocarbilo (tal como alquilo) y hidrocarbilo sustituido, y en la que los grupos adyacentes R₁₄ y R₁₅ pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo aromático o saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales,

p es 1 o 2, y

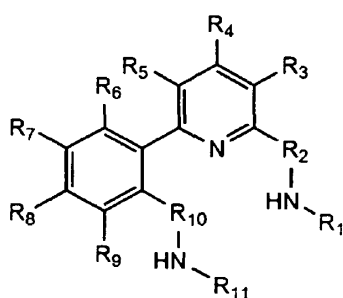
20 q es 1 o 2;

R₁ y R₁₁ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, arilo, heteroarilo, o grupos sililo;

R₂ y R₁₀ son cada uno, independientemente, -E(R₁₂)(R₁₃)- siendo E carbono, silicio o germanio, y siendo cada R₁₂ y R₁₃ independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilo), alcoxi, sililo, amino, ariloxi, halógeno, y fosfino, R₁₂ y R₁₃ pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 4, 5, 6, o 7 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales, o R₁₂ y R₁₃ pueden unirse para formar un anillo heterocíclico saturado, o un anillo heterocíclico sustituido saturado donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; y

R₃, R₄, y R₅ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R₃ & R₄, y/o R₄ & R₅) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales.

11. El compuesto de acuerdo al párrafo 10 en el que Z es un grupo arilo como se muestra en la fórmula general (III)

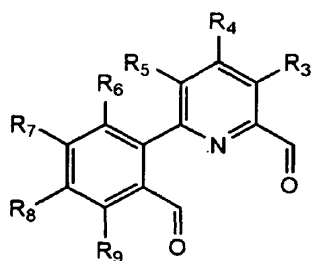


(III)

en la que: R₇, R₈, y R₉ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, halógeno, amino, y sililo, y los pares de posiciones, y en la que los grupos adyacentes R (R₆&R₇, y/o R₇&R₈, y/o R₈&R₉) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; y

en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ son como se definen en el párrafo 1.

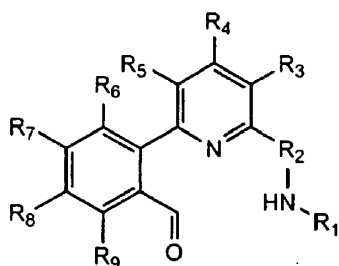
12. Un derivado de piridilo de la fórmula general VIII



(VIII)

en la que R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, y R₉ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos, hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R₃ & R₄, y/o R₄ & R₅, y/o R₆ & R₇, y/o R₇ & R₈, y/o R₈&R₉) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales.

13. Un derivado de piridilo de la fórmula general (IX)



(IX)

en la que

R₁ es independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (heteroarilos), y grupos sililo,

5 R₂ es -E(R₁₂)(R₁₃)- siendo E carbono, silicio o germanio, siendo cada R₁₂ y R₁₃ independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, sililo, amino, halógeno, y fosfino,

10 R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, y R₉ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R₃ & R₄, y/o R₄ & R₅, y/o R₆ & R₇, y/o R₇ & R₈, y/o R₈&R₉) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales.

14. Sistema catalizador que comprende un complejo de acuerdo a cualquiera de los párrafos 1 a 6 y un activador o cocatalizador tal como alumoxano o un anión no coordinante.

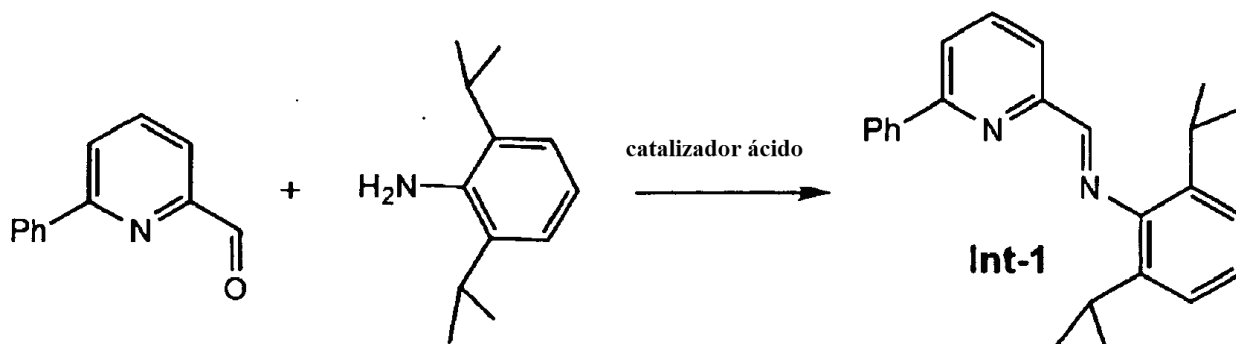
15. Proceso de polimerización que comprende poner en contacto un monómero de alqueno con un catalizador de acuerdo a la reivindicación 14 para fabricar un polialqueno.

Ejemplos

Ejemplos de síntesis de precursores de ligandos

Síntesis del precursor de ligando de N-N bidentaro Int-1 (no de acuerdo a la invención)

20 Int-1 (estructura de más abajo) es un intermediario utilizado para sintetizar los complejos con ligandos tridentados N-N-C. 2-fenil-6-piridinacarboxaldehído (4,08 g, 22,3 mmol) y 2,6-diisopropilanilina (3,95 g, 22,3 mmol) se mezclaron con benceno (125 ml). Después se añadió ácido p-toluenosulfónico monohidratado (0,010 g, 0,05 mmol) (catalizador ácido en el esquema de reacción más abajo). La mezcla se calentó hasta reflujo durante 4 horas mientras se ajustó con una trampa Dean-Stark. La remoción de los elementos volátiles bajo presión reducida a 40-50 °C produjo la imina de piridilo Int-1 como un sólido cristalino amarillo. Rendimiento: 7,35 g, 96,2%. ¹H RMN (250 MHz, C₆D₆): δ 8,69 (1H, s), 8,34 (1H, d), 8,14 (2H, d), 7,2-7,4 (8H, m), 3,27 (2H, sept), 1,25 (12H, d). El esquema de reacción general se ilustra más abajo:



Síntesis del precursor del ligando bidentado N-N Int-2 (no de acuerdo a la invención)

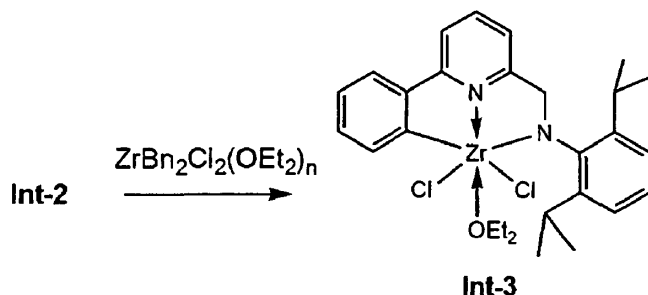
30 Int-2 (estructura de más abajo) es un intermediario utilizado para sintetizar complejos con ligandos tridentados N-N-C. Se añadió tetrahidrofurano (10 ml) a 2,6-diisopropilanilina (0,454 g, 2,56 mmol) y tamices moleculares de 3 angstrom (aproximadamente 15 ml). Después se añadieron 2-fenil-6-piridinacarboxaldehído sólido (0,469 g, 2,56 mmol) y monohidrato de ácido p-toluenosulfónico (0,004 g, 0,02 mmol) (catalizador ácido en el esquema de reacción más abajo). La mezcla se calentó a 65 °C en un frasco cerrado herméticamente. Después de calentar durante toda la noche la mezcla se enfrió y se añadió LiAlH₄ sólido (0,243 g, 6,40 mmol) en pequeñas porciones durante 10 minutos. La mezcla se agitó durante 20 minutos y después se añadió cuidadosamente agua. Los elementos orgánicos se extrajeron en Et₂O (30 ml) y se secaron sobre MgSO₄. La evaporación de los elementos volátiles proporcionó piridil amina Int-2 como un aceite amarillo muy pálido. Rendimiento: 0,86 g, 98%. ¹H RMN (250 MHz, C₆D₆): δ 8,11 (2H, d), 7,32-7,04 (8H, m), 6,74 (1H, d), 4,75 (1H, br), 4,28 (2H, s), 3,66 (2H, sept), 1,26 (12H, d). El esquema de reacción general se ilustra más abajo.



Ejemplos - síntesis de complejos de metal de transición

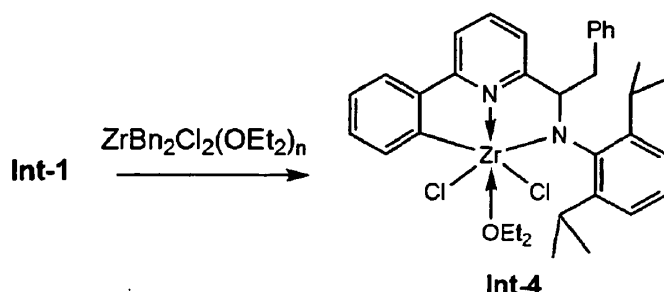
Síntesis de Int-3 con ligando tridentado N-N-C (no de acuerdo a la invención)

5 Int-3 (estructura de más abajo) se utiliza como intermediario para fabricar complejos de N-N-N. Se añadió una solución de benceno (5 ml) de $ZrBn_2Cl_2(OEt_2)$ (0,532 g, 1,27 mmol) en gotas durante 30 segundos a una solución de benceno (5 ml) de Int-2 (0,438 g, 1,27 mmol). La solución naranja se calentó a 70 °C durante 2 horas y 45 minutos. Después la solución negra se enfrió a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C). La solución se filtró y se añadió Et_2O (1 ml). La concentración hasta 6 ml condujo a la formación de un precipitado cristalino. Se añadió el Et_2O adicional (10 ml) el día siguiente. A continuación, el sólido cristalino oscuro se recogió en un disco poroso y se lavó con Et_2O (10 ml), después se secó a presión reducida para proporcionar el producto como un sólido gris. Rendimiento: 40 g, 54%. 1H RMN (250 MHz, CD_2Cl_2): δ 8,00-7,68 (4H, m), 7,37-7,15 (6H, m), 5,15 (2H, m), 3,60 (4H, q), 3,46 (1H, sept), 1,35 (6H, d), 1,16 (6H, d), 1,08 (6H, t).



Síntesis de Int-4 con ligando tridentado N-N-C (no de acuerdo a la invención)

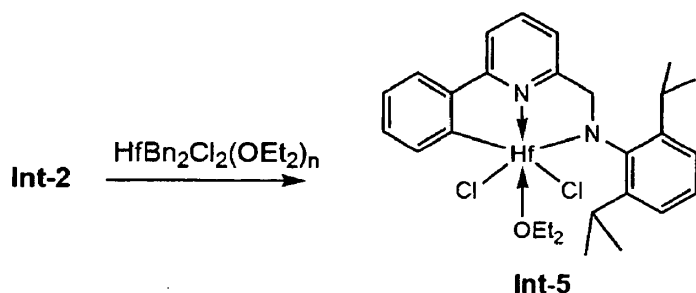
15 Int-4 (estructura de más abajo) se utiliza como intermediario para fabricar complejos N-N-N. Se añadió dietil éter (15 ml) a $ZrBn_2Cl_2(OEt_2)$ (0,217 g, 0,519 mmol) para formar una solución amarilla turbia. A -68 °C se añadió gota a gota una solución de imina Int-1 (0,178 g, 0,519 mmol) en Et_2O (4 ml). La mezcla se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) durante varias horas. Después de agitar durante toda la noche se había formado una solución oscura. Los elementos volátiles se eliminaron por evaporación y el sólido se suspendió en pentano. El sólido gris se recogió en una frita, se lavó con pentano, y después se secó a presión reducida. Rendimiento: 0,24 g, 61%. 1H RMN (250 MHz, C_6D_6): δ 8,22 (1H, d), 6,5-7,3 (ca. 14H, m), 5,88 (1H, d), 4,93 (1H, dd), 4,32 (1H, sept), 3,48 (1H, dd), 3,32 (4H), 2,8-2,1 (2H, m), 1,64 (3H, d), 1,32 (3H, d), 1,28 (3H, d), 1,21 (3H, d), 1,03 (6H, t).



25 Síntesis de Int-5 con ligando tridentado N-N-C (no de acuerdo a la invención)

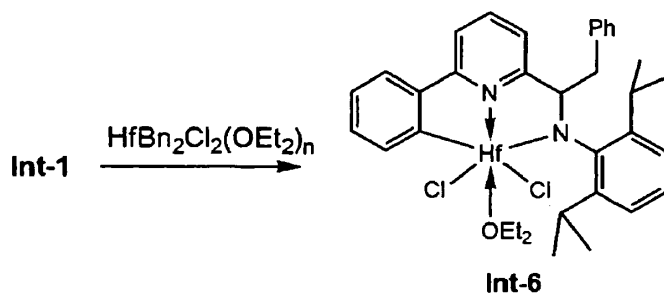
30 Int-5 (estructura de más abajo) se utiliza como intermediario para fabricar complejos N-N-N. Se añadió benceno (4 ml) a una combinación de Int-2 (0,281 g, 0,815 mmol) y $HfBn_2Cl_2(OEt_2)_{1,5}$ (0,442 g, 0,815 mmol). La solución naranja se calentó hasta 60 °C durante 75 minutos. Los elementos volátiles después se evaporaron hasta casi sequedad. Después se añadió benceno adicional (5 ml) y el sólido suspendido se recolectó en un disco poroso, se lavó con benceno (5 ml), y se secó bajo presión reducida. Rendimiento: 0,467 g, 86,0%. 1H RMN (250 MHz, CD_2Cl_2): δ 8,00

(1H, t), 7,94 (1H, d), 7,81 (2H, d), 7,40-7,15 (6H, m), 5,40 (2H, s), 3,66 (4H, q), 3,50 (2H, sept), 1,33 (6H, d), 1,17 (6H, d), 1,04 (6H, t).



Síntesis de Int-6 con ligando tridentado N-N-C (no de acuerdo a la invención)

- 5 Int-6 (estructura de más abajo) se utiliza como intermediario para fabricar complejos N-N-N. Se añadió benceno (10 ml) a $\text{HfBn}_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)_{1,5}$ (0,585 g, 1,08 mmol) y la imina Int-1 (0,371 g, 1,08 mmol) para formar una solución oscura. La mezcla se calentó hasta 65 °C durante 14 horas y después se evaporó hasta un residuo. Se añadió Et_2O (15 ml), y el producto suspendido se recolectó en una frита de vidrio, se lavó con Et_2O (5 ml), y se secó a presión reducida. Los datos de RMN indicaron que aproximadamente se coordinaron y/o co-cristalizaron 1,45 equivalentes de éter.
- 10 Rendimiento: 0,65 g, 76%. ^1H RMN (250 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,99 (1H, d), 7,80 (2H, t), 7,69 (1H, t), 7,50-7,20 (8H, m), 6,98-6,92 (2H, m), 6,21 (1H, d), 5,09 (1H, dd), 3,98 (1H, sept), 3,52 (5,8H, q), 3,33 (1H, dd), 2,91 (1H, sept), 2,72 (1H, dd), 1,43 (3H, d), 1,28 (3H, d), 1,23 (3H, d), 1,19-1,10 (6H, m).



Síntesis de ligando L4 (de acuerdo a la invención)

- 15 Tolueno (15 ml) se añadió a Int-5 (0,0881 g, 0,132 mmol) y $\text{PhCH}=\text{N}(2,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (0,0277 g, 0,132 mmol). La suspensión se calentó hasta 90 °C para formar una solución de color amarillo pálido, transparente. Después de 16 horas los elementos volátiles se evaporaron, y el residuo se disolvió en Et_2O (10 ml). Después se añadió agua (10 ml). Los elementos orgánicos se separaron, se secaron sobre MgSO_4 , y se evaporaron para dar el producto de diamina como un aceite espeso. ^1H RMN (250 MHz, C_6D_6): δ 7,55 - 6,80 (16H, m), 6,62 (1H, s), 6,49 (2H, m), 4,26 (2H, v br), 4,22 (2H, s), 3,45 (2H, sept), 2,03 (3H, s), 1,89 (3H, s), 1,20 (6H, d), 1,17 (6H, d).
- 20

Síntesis de C1 con ligando tridentado N-N-N (de acuerdo a la invención)

- Una solución de CH_2Cl_2 (6 ml) de Int-3 (0,101 g, 0,175 mmol) se añadió a $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (0,0317 g, 0,175 mmol). El vial se selló y se calentó hasta 50 °C durante 15,5 horas. Los elementos volátiles se eliminaron para proporcionar un residuo que se extrajo con Et_2O (5 ml) y se filtraron. La concentración de esta solución hasta 1 ml proporcionó el producto transparente como un bulto cristalino de color amarillo. Rendimiento: 0,089 g, 69%. Los datos de ^1H RMN indicaron que el producto cristalizado era una mezcla 4:1 de diastereoisómeros conformacionales y tenía 0,75 equivalentes de Et_2O co-cristalizado. ^1H RMN (250 MHz, C_6D_6): δ 7,3-6,6 (arilos de superposición), 6,45 (1,25H, br d), 6,14 (0,25H, d), 5,67 (1H, s), 5,39 (0,22H, s), 4,68 (0,44H, AB quartet, $\Delta u = 186$ Hz, $J = 20$ Hz), 4,39 (2H, AB quartet, $\Delta u = 160$ Hz, $J = 20$ Hz), 3,75-3,60 (1,4H, m), 3,26 (3H, q, Et_2O), 2,30 (1H, sept), 1,57 (1,62H, dd), 1,50-1,44 (3,86H, m), 1,33 (3,31H, d), 1,11 (5,59H, t), 0,96 (6,28H, d).
- 25
- 30

Síntesis de C2 con ligando tridentado N-N-N (de acuerdo a la invención)

- Solución de CH_2Cl_2 (4 ml) de Int-5 (0,105 g, 0,158 mmol) y $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (0,0332 g, 0,183 mmol). El vial se selló y se calentó hasta 60 °C durante 18 horas. Los elementos volátiles se eliminaron para proporcionar un residuo que se disolvió en Et_2O (10 ml). La concentración de esta solución hasta 2 ml y dejándola durante toda la noche causó el exceso de imina a cristalizar. El licor madre se separó por decantación. A éste se añadió pentano (4 ml) para hacer que el producto precipite como un sólido amarillo pálido. Este sólido se aisló y se secó bajo presión reducida. Rendimiento: 0,085 g, 65%. Los datos de ^1H RMN indicaron que el producto se aisló como una mezcla 2:1 de diastereoisómeros conformacionales y que había una pequeña cantidad de éter (0,1 equivalente) y pentano (0,7
- 35

equivalente) presente. Debido a la complejidad del espectro de RMN, sólo se presentan las resonancias seleccionadas (metilideno y metino). ^1H RMN (250 MHz, CD_2Cl_2): δ diastereoisómero principal: 5,71 (1H, s), 4,63 (2H, AB quartet, $\Delta u = 97$ Hz, $J = 20$ Hz), 3,31 (1H, sept), 1,95 (1H, sept); diastereoisómero menor: 5,89 (1H, s), 5,03 (2H, AB quartet, $\Delta u = 221$ Hz, $J = 20$ Hz), 3,93 (1H, sept), 3,31 (1H, sept).

5 Síntesis de C3 con ligando tridentado N-N-N (de acuerdo a la invención)

Se añadió una solución de CH_2Cl_2 (6 ml) de Int-3 (0,101 g, 0,175 mmol) a $\text{PhCH}=\text{N}^i\text{Pr}$ (0,0269 g, 0,182 mmol). El vial se selló y se calentó hasta 50 °C durante 15,5 horas. Los elementos volátiles se eliminaron para proporcionar un sólido de color amarillo-naranja que se extrajo con Et_2O (5 ml), y se filtraron. La concentración de esta solución hasta 1 ml proporcionó el producto transparente como cristales de color amarillo. Rendimiento: 0,079 g, 65%. Los datos de ^1H RMN indicaron que el producto cristalizado era en su mayoría (> 90%) un diastereoisómero conformacional único y tenía 0,61 equivalentes de Et_2O co-cristalizado. Debido a la complejidad del espectro de RMN, sólo se presentan las resonancias seleccionadas (metilideno y metino). ^1H RMN (250 MHz, C_6D_6): δ 5,33 (1H, sept), 5,32 (1H, s), 4,75 (2H, AB quartet, $\Delta u = 152$ Hz, $J = 21$ Hz), 4,19 (1H, sept), 3,76 (1H, sept).

15 Síntesis de C4 con ligando tridentado N-N-N (de acuerdo a la invención)

CH_2Cl_2 (4 ml) se añadió a Int-3 (0,089 g, 0,15 mmol) y $\text{PhCH}=\text{N}(2,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (0,032 g, 0,15 mmol). El vial se selló y se calentó hasta 65 °C durante toda la noche. Los elementos volátiles se evaporaron y el residuo se extrajo en Et_2O (5 ml) y se filtró. La concentración de la solución hasta 1,5 ml produjo el producto C4 como sólido cristalino durante toda la noche. Rendimiento: 0,018 g, 16%. Los datos de ^1H RMN indican que el producto es una mezcla de complejo de diastereoisómeros conformacionales. La reacción de una solución de éter del producto aislado con agua formó en forma transparente la diamina L4 (por espectroscopía ^1H RMN).

20 Síntesis de C5 con ligando tridentado N-N-N (de acuerdo a la invención)

Se combinaron tolueno (7 ml) y $\text{PhCH}=\text{N}(2,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (0,0821 g, 0,392 mmol) para formar una solución amarilla transparente. Después se añadió esta solución al Int-5 sólido (0,261 g, 0,392 mmol). La mezcla se calentó hasta 90 °C durante toda la noche. Se filtró una alícuota de la mezcla de la reacción (aproximadamente un tercio) y se evaporó para producir C5 como un sólido blanco. Rendimiento: 0,114 g, 36,3%. Los datos de ^1H RMN de una solución de CD_2Cl_2 de C5 indican que el producto es una mezcla de complejo de diastereoisómeros conformacionales. El resto de la solución de tolueno se inactivó con agua (4 ml). Los elementos orgánicos se extrajeron con Et_2O (10 ml), se separaron, y se secaron sobre MgSO_4 . La filtración y evaporación de los elementos volátiles produjo la diamina L4 (por ^1H RMN) como un residuo pegajoso. Rendimiento: 0,131 g, 60,3%.

30 Síntesis de C7 con ligando tridentado N-N-N (de acuerdo a la invención)

Una solución de tolueno (3 ml) del ligando L4 (79,5 mg, 0,144 mmol) se añadió a $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ sólido (38,4 mg, 0,144 mmol) para formar una solución amarilla. El vial se selló y se calentó hasta 120 °C durante 1 hora. Los elementos volátiles se eliminaron para producir un residuo cristalino. Esto se cristalizó a partir de una mezcla de tolueno (0,5 ml) y hexanos (4 ml) para dar el producto como cristales incoloros. Rendimiento: 70 mg, 67%. ^1H RMN indicó que el diastereoisómero conformacional simple estaba presente. ^1H RMN (250 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,5-6,6 (18H), 5,24 (1H, s), 4,93 (2H, AB quartet, $\Delta u = 146$ Hz, $J = 20$ Hz), 3,91 (1H; sept), 3,53 (1H, sept), 2,44 (3H, s), 2,19 (6H, s), 2,09 (3H, s), 1,88 (6H, s), 1,50 (3H, d), 1,4-0,8 (18H, multipletes de superposición y algunos hexanos co-cristalizados). La identidad del producto se confirmó por difracción de rayos X de un solo cristal.

40 Síntesis de C8 con el ligando N-N-N (de acuerdo a la invención) por metátesis de sal

Se añadió benceno (4 ml) al complejo C1 (111 mg, 0,147 mmol) para formar una suspensión. Después se añadió una solución de Et_2O de Me_2Mg (0,94 ml, 0,163 mmol) en gotas durante 2 a 3 minutos. Después de 30 minutos los elementos volátiles se evaporaron y el residuo se extrajo con benceno (4 ml). La solución se filtró y se evaporó en presión reducida para producir el producto como una espuma. Rendimiento: 93 mg, 98%. Los datos de ^1H RMN indican que el producto es una mezcla 3:2 de diastereoisómeros conformacionales. Debido a la complejidad del espectro sólo se presentan las resonancias seleccionadas para cada diastereoisómero. ^1H RMN (250 MHz, C_6D_6): δ diastereoisómero principal: 5,79 (1H, s), 4,49 (2H, AB quartet, $\Delta u = 155$ Hz, $J = 20$ Hz), 0,64 (3H, s, Zr-Me), -0,06 (3H, s, Zr-Me); diastereoisómero menor: 5,79 (1H, s), 4,89 (2H, AB quartet, $\Delta u = 134$ Hz, $J = 20$ Hz), 0,23 (3H, s, Zr-Me), -0,16 (3H, s, Zr-Me).

Ejemplos de polimerizaciones

50 Procedimientos de polimerización general

Las copolimerizaciones de etileno / 1-octeno se llevaron a cabo en un reactor a presión paralelo, como se describe generalmente en el documento US 6.306.658; US 6.455.316; US 6.489.168; WO 00/09255; y Murphy et al., J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, páginas 4.306-4.317. Un vial de vidrio prepesado de inserción y paleta de agitación desechable se ajustaron a cada recipiente de reacción del reactor, que contenía 48 recipientes de reacción individuales. El reactor se cerró y cada recipiente se calentó individualmente hasta una temperatura establecida (por

lo general entre 50 y 110 °C) y se presurizó hasta una presión predeterminada de 1,38 MPa (200 psi) de etileno. 1-octeno (100 microlitros, 637 micromoles) se inyectaron en cada recipiente de reacción a través de una válvula, seguido por suficiente tolueno para llevar el volumen total de reacción, incluyendo las adiciones posteriores, a 5 ml. Se añadió tri-n-octilaluminio en tolueno (100 microlitros, 10 mM en tolueno, 1 micromol) para actuar como un co-catalizador / agente de barrido, si se utiliza. El catalizador de piridilamido Int-3 no está de acuerdo con la invención; catalizadores C1, C3, y C8 sí lo están.

El contenido del recipiente se agitó entonces a 800 rpm. Una solución de activador (1,0 equivalente de 0,40 mM dimetil anilinio tetraquis-pentafluorofenil borato (DMAH-NCA) en tolueno o 100-1000 mol equivalentes de metil alumoxano (MAO) en tolueno) fue luego inyectado en el recipiente de reacción junto con 500 microlitros de tolueno, seguido por una solución de tolueno de catalizador (0,40 mM en tolueno, entre 20-40 nM de catalizador y otra alícuota de tolueno (500 microlitros). La equivalencia se determina en base a los equivalentes en moles con respecto a los moles del metal de transición en el complejo catalizador.

La reacción se dejó transcurrir hasta que 20 psi de etileno habían sido captados por la reacción (presión de etileno se mantuvo en cada recipiente de reacción en el nivel pre-establecido por el control de la computadora). En este punto, la reacción se inactivó mediante la presurización del recipiente con aire comprimido. Después de la reacción de polimerización, el inserto del vial de vidrio que contenía el producto polimérico y disolvente se retiró de la celda de presión y la caja de guantes con atmósfera inerte, y se eliminaron los componentes volátiles utilizando un centrifugo Genevac HT-12 y evaporador de vacío Genevac VC3000D que funciona a temperatura elevada y presión reducida. El vial se pesó para determinar el rendimiento del producto polimérico. El polímero resultante se analizó mediante GPC rápida (véase más adelante) para determinar el peso molecular, por FT-IR (véase más adelante) para determinar la incorporación de comonomero, y por DSC (ver abajo) para determinar el punto de fusión.

Para determinar varios valores relacionados de peso molecular por GPC, se llevó a cabo la cromatografía de exclusión de tamaño de alta temperatura utilizando un sistema automatizado "Rapid GPC" como generalmente se describe en US 6.491.816; US 6.491.823; US 6.475.391; US 6.461.515; US 6.436.292; US 6.406.632; US 6.175.409; US 6.454.947; US 6.260.407; y US 6.294.388. Este aparato tiene una serie de tres columnas lineales de 30 cm x 7,5 mm, conteniendo cada uno PLgel 10 um, sistema Mix B. El GPC fue calibrado utilizando estándares de poliestireno que van desde 580 - 3390000 g / mol. El sistema se hizo funcionar a una tasa de flujo de eluyente de 2,0 ml / min y una temperatura de horno de 165 °C. 1,2,4-triclorobenceno se utilizó como eluyente. Las muestras de polímero se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno a una concentración de 0,1 - 0,9 mg/ml. 250 ul de una solución de polímero se inyectó en el sistema. La concentración del polímero en el eluyente se controló utilizando un detector de dispersión de luz por evaporación. Los pesos moleculares presentados son en relación con patrones de poliestireno lineales.

Las mediciones de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) I se realizaron en un instrumento TA-Q100 para determinar el punto de fusión de los polímeros. Las muestras fueron pre-recocidas a 220 °C durante 15 minutos y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente durante toda la noche. Las muestras se calentaron a 220 °C a una velocidad de 100 °C / min y luego se enfrió a una velocidad de 50 °C / min. Se recogieron puntos de fusión durante el período de calentamiento. La proporción de 1-octeno y etileno incorporados en los polímeros (% en peso) se determinó por espectroscopia FT-IR rápida en un espectrómetro Bruker Equinox 55 + IR en el modo de reflexión. Las muestras se prepararon en un formato de película delgada mediante técnicas de deposición por evaporación. El porcentaje en peso de 1-octeno se obtuvo de la relación de alturas de picos en 1378 y 4322 cm⁻¹. Este procedimiento se calibró utilizando un conjunto de copolímeros de etileno / 1-octeno con un intervalo de % en peso de contenido de 1-octeno.

Ejemplo 1: Polimerización de mezcla de etileno y 1-octeno utilizando Int-3 y C1

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de presión paralelo como se describe más arriba, pero con las siguientes características específicas. Se añadió activador MAO (1000 equivalentes por equivalente de catalizador) como una solución de tolueno al 1% en peso. Las concentraciones de catalizador fueron 0,00800 mm (40 nanomoles de catalizador utilizado). No se utilizaron agentes de barrido de trialkil aluminio. Los datos se muestran en la Tabla 1. El catalizador C1 se forma por la reacción de PhCH = NPh con Int-3. Los datos mostrados indican que C1 tiene una mayor actividad para la formación de copolímeros de etileno-octeno que Int-3 a temperaturas entre 50 y 100 °C. El catalizador C1 también forma en general polímero de bajo peso molecular (que Int-3) que tiene valores más bajos de Mw / Mn. El catalizador Int-3 no está de acuerdo con la invención; el catalizador C1 está de acuerdo con la invención.

Tabla 1: Polimerización de etileno y 1-octeno utilizando Int-3 y C1

Ejemplo	catalizador	activador (1000 equivalentes)	Temperatura (°C)	actividad (g/mmol cat/h/bar)	% en peso de octeno	M _w	M _n	M _w /M _n
1	Int-3	MAO	50	5076	4	450,668	97,606	4,6
2	Int-3	MAO	80	15626	4	180,608	53,629	3,4
3	Int-3	MAO	80	14607	5	252,141	77,375	3,3
4	Int-3	MAO	110	18076	4	132,804	48,142	2,8
5	Int-3	MAO	110	20210	13	129,407	48,292	2,7
6	C1	MAO	50	29207	3	133,973	60,086	2,2
7	C1	MAO	50	25620	3	110,680	50,435	2,2
8	C1	MAO	80	46641	5	72,715	37,599	1,9
9	C1	MAO	80	42145	4	74,381	40,141	1,9
10	C1	MAO	110	30894	5	55,531	23,382	2,4
11	C1	MAO	110	31797	3	59,355	26,909	2,2

Ejemplo 2: Polimerización de mezcla de etileno y 1-octeno utilizando Int-3 y C3

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de presión paralelo como se describe más arriba, pero con las siguientes características específicas. Se añadió activador MAO (1000 equivalentes por equivalente de catalizador) como una solución de tolueno al 1 % en peso. Las concentraciones de catalizador fueron 0,00800 mM (40 nanomoles de catalizador utilizado). No se utilizaron agentes de barrido de trietil aluminio. Los datos se muestran en la Tabla 2. El catalizador C3 se forma por la reacción de PhCH=N⁺Pr con el catalizador Int-3. Los datos que se muestran indican que C3 tiene una mayor actividad para la formación de copolímeros de etileno-octeno que Int-3 a 50 °C, pero es menos activo a temperaturas superiores. El catalizador Int-3 no está de acuerdo a la invención; el catalizador C3 está de acuerdo a la invención.

Tabla 2: Polimerización de etileno y 1-octeno utilizando Int-3 y C3

Ejemplo	catalizador	activador (1000 equivalentes)	Temperatura (°C)	actividad (g/mmol cat/h/bar)	% en peso de octeno	M _w	M _n	M _w /M _n
1	Int-3	MAO	50	5076	4	450,668	97,606	4,6
2	Int-3	MAO	80	15626	4	180,608	53,629	3,4
3	Int-3	MAO	80	14607	5	252,141	77,375	3,3
4	Int-3	MAO	110	18076	4	132,804	48,142	2,8
5	Int-3	MAO	110	20210	3	129,407	48,292	2,7
6	C3	MAO	50	14125	3	184,000	94,143	2,0
7	C3	MAO	50	20104	2	188,145	102,570	1,8
8	C3	MAO	80	5887	3	163,568	75,673	2,2
9	C3	MAO	80	5128	2	142,768	73,769	1,9
10	C3	MAO	110	1224	3	129,461	30,544	4,2
11	C3	MAO	110	829	3	125,633	31,788	4,0

Ejemplo 3: Polimerización de mezcla de etileno y 1-octeno utilizando C8

5 Las polimerizaciones se realizaron en el reactor de presión paralelo como se describe más arriba, pero con las siguientes características específicas. Se utilizó isohexano como disolvente. Se añadió tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, abreviado como dmah-NCA, activador (1,0 equivalentes por equivalente de catalizador) como una solución de tolueno 20 mM. Las concentraciones de catalizador fueron 0,00400 mM (20 nanomoles de catalizador utilizado). Se utilizó tri-n-octilaluminio (0,100 ml de solución 0,010 M en isohexano) como agente de barrido. Los datos se muestran en la Tabla 3. Los datos mostrados indican que C8 con el activador de anión no coordinante dmah-NCA es un catalizador activo para la polimerización de una mezcla de etileno 1-octeno.

Tabla 3: Polimerización de etileno y 1-octeno utilizando C8

Ejemplo	catalizador	activador (1,0 equivalente)	T (°C)	actividad (g/mmol cat/h/bar)	M _w	M _n	M _w /M _n
1	C8	dmah-NCA	50	14034	630778	338252	630778
2	C8	dmah-NCA	80	22582	544394	283986	544394
3	C8	dmah-NCA	80	22197	492637	262243	492637
4	C8	dmah-NCA	110	157	337119	175278	337119
5	C8	dmah-NCA	110	182	369850	174061	369850

Ejemplo 4: Polimerización de propileno utilizando, C1, C2, C3, y C5

15 Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de presión paralelo en forma análoga a aquella que se describe más arriba para las polimerizaciones de etileno-octeno, pero con las siguientes características específicas. Se utilizó isohexano como disolvente. Se utilizó propileno (1,0 ml) en vez de 1-octeno. El volumen total fue 5,10 ml. Se añadió

activador MAO (700 equivalentes por equivalente de catalizador) como una solución de tolueno 1% en peso. Las concentraciones de catalizador fueron 0,01600 mM (80 nanomoles de catalizador utilizado). No se utilizaron agentes de barrido de trietil aluminio. Se dejó que las reacciones procedieran durante 20 minutos. Los datos se muestran en la Tabla 4. Los datos mostrados indican que los complejos de piridildiamido C1, C2, C3, y C5 con activador MAO son catalizadores activos para la polimerización de propileno.

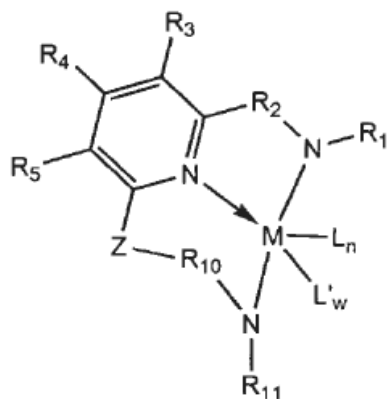
5

Tabla 4: Polimerización de propileno utilizando C1, C2, C3, y C5

Ejemplo	Catalizador	activador (700 Equivalentes)	T (°C)	actividad (g/mmol cat/hr)	M _w	M _n	M _w /M _n
1	C1	MAO	70	4961	25962	11153	2,3
2	C1	MAO	70	5133	26942	11876	2,3
3	C1	MAO	85	2155	14837	6731	2,2
4	C1	MAO	85	2216	15834	7051	2,2
5	C1	MAO	100	1089	9231	4465	2,1
6	C1	MAO	100	981	7954	4121	1,9
7	C2	MAO	70	3780	19399	8710	2,2
8	C2	MAO	70	3891	19649	8669	2,3
9	C2	MAO	85	2297	7941	4190	1,9
10	C2	MAO	85	2388	8549	4480	1,9
11	C2	MAO	100	2644	28432	4495	6,3
12	C2	MAO	100	2508	27754	4385	6,3
13	C3	MAO	70	1780	10548	5534	1,9
14	C3	MAO	70	3158	77692	10657	7,3
15	C3	MAO	85	1435	8698	4618	1,9
16	C3	MAO	85	1453	10089	5092	2
17	C3	MAO	100	857	5636	3388	1,7
18	C3	MAO	100	889	5870	3500	1,7
19	C5	MAO	70	3462	59630	12391	4,8
20	C5	MAO	70	2369	18887	7990	2,4
21	C5	MAO	85	2377	21442	8483	2,5
22	C5	MAO	85	3726	45757	13980	3,3
23	C5	MAO	100	2321	14701	6458	2,3
24	C5	MAO	100	2315	14819	6514	2,3

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de metal de transición de piridildiamido para su uso en polimerización de alqueno que tiene la fórmula general (I)



(I)

5 en la que:

M es un metal del Grupo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12;

Z es $-(R_{14})_pC-C(R_{15})_q-$,

10 donde R_{14} y R_{15} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos), y hidrocarbilos sustituidos, y en la que los grupos adyacentes R_{14} y R_{15} pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo aromático o saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales,

p es 1 o 2, y

q es 1 o 2;

15 R_1 y R_{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilos), y grupos sililo;

20 R_2 y R_{10} son cada uno, independientemente, $-E(R_{12})(R_{13})-$ siendo E carbono, silicio o germanio, y siendo cada R_{12} y R_{13} independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos, arilos), alcoxi, sililo, amino, ariloxi, hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilo), halógeno, y fosfino, R_{12} y R_{13} pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 4, 5, 6, o 7 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales, o R_{12} y R_{13} pueden unirse para formar un anillo heterocíclico saturado, o un anillo heterocíclico sustituido saturado donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

25 R_3 , R_4 , y R_5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R_3 & R_4 , y /o R_4 & R_5) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales;

L es un grupo saliente aniónico, donde los grupos L pueden ser iguales o diferentes y cualquiera dos grupos L pueden estar unidos para formar un grupo saliente dianiónico;

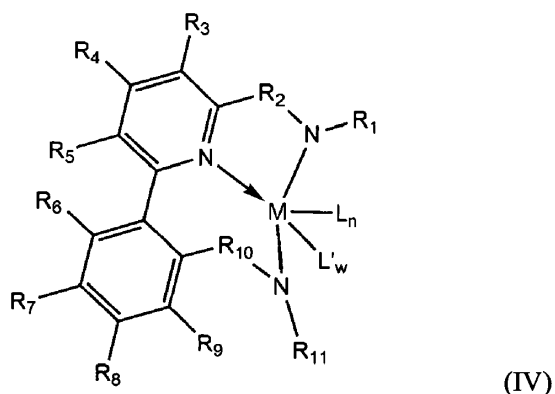
30 n es 0, 1, 2, 3, o 4;

L' es base de Lewis neutral; y

w es 0, 1, 2, 3 o 4.

35 2. El complejo de acuerdo a la reivindicación 1 en el que M es Ti, Zr, o Hf y/o Z es un grupo arilo sustituido que conecta por puente NR_{11} al resto del complejo mediante una cadena de tres átomos adyacentes de los cuales dos son carbonos adyacentes de un anillo fenilo sustituido y el tercero está covalentemente unido a uno de estos dos carbonos.

3. El complejo de acuerdo a la reivindicación 1 o reivindicación 2 en el que Z es un grupo arilo de manera que el complejo es de la fórmula general IV



en la que

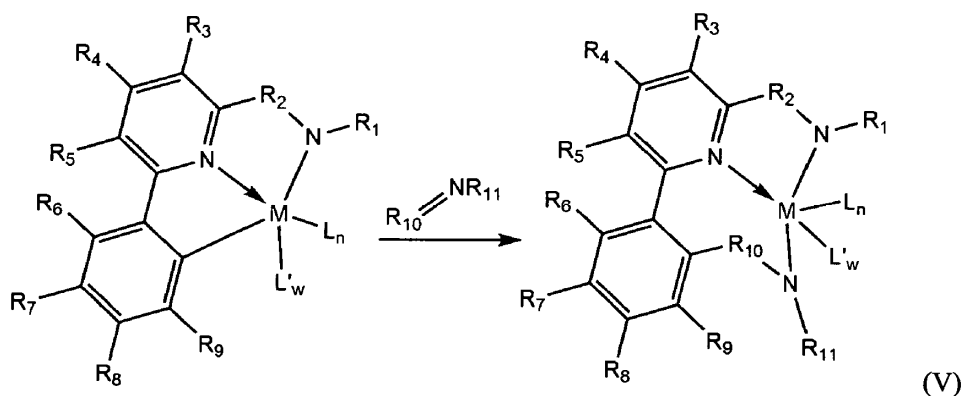
5 R₆, R₇, R₈, y R₉ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilo y arilo), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, halógeno, amino, y sililo, y los pares de posiciones, y en la que los grupos adyacentes R (R₆&R₇, y/o R₇&R₈, y/o R₃&R₉) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; y M, L, L', w, n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ son como se definen en la reivindicación 1.

4. El complejo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3 en el que R₁ y R₃ a R₉ y/o R₁₁ a R₁₅ anteriores contienen no más que 30 átomos de carbono, especialmente de 2 a 20 átomos de carbono.

15 5. El complejo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4 en el que E es carbono y R₁ y R₁₁ se seleccionan independientemente de grupos fenilo que están diversamente sustituidos con entre cero a cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF₃, NO₂, alcoxi, dialquilamino, hidrocarbilo (tal como alquilo y arilo), y hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilo), grupos con de uno a diez carbonos.

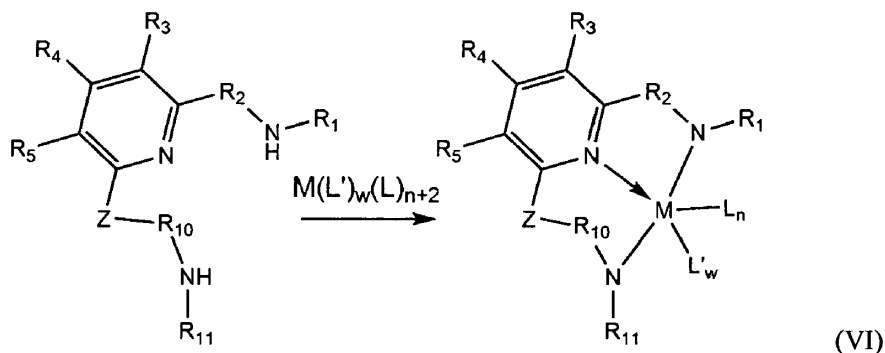
6. El complejo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5 en el que L es o son seleccionado/s de haluro, alquilo, arilo, alcoxi, amido, hidrido, fenoxi, hidroxilo, sililo, alilo, alquenilo, y alquinilo; y L' es o son seleccionado/s de éteres, tio-éteres, aminas, nitrilos, iminas, piridinas, y fosfinas.

20 7. El proceso para preparar un complejo de piridilidamido de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6 que comprende la inserción formal de una imina en el enlace de metal-carbono de un grupo arilo orto-metalado de un complejo de metal de piridilamido intermedio sintetizado en forma separada como se muestra en la ecuación V



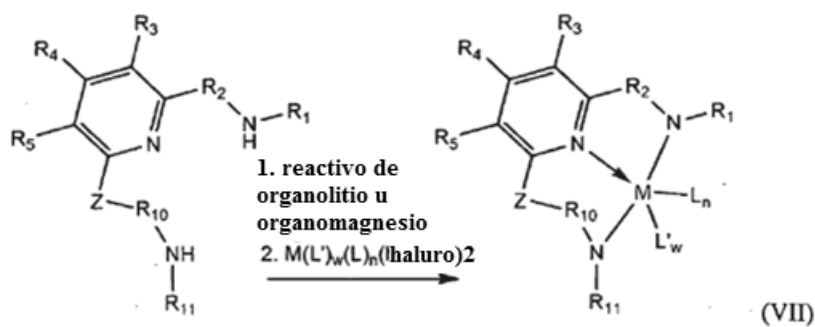
25 en la que M, L, L', w, n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ y R₁₁ son como se definen en las reivindicaciones 1 y 3.

8. El proceso para preparar un complejo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6 que comprende la reacción de una piridildiamina con reactivos de metalo-amida o metalo-orgánicos como se muestra en la ecuación VI



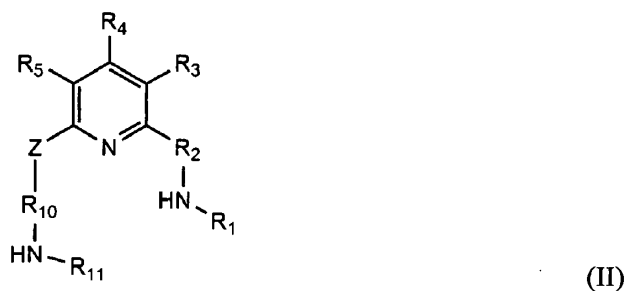
5 en la que M, L, L', Z, w, n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ son como se definen en la reivindicación 1.

9. El proceso para preparar un complejo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6 en el que una piridildiamina es desprotonada utilizando un reactivo de organolitio u organomagnesio y después este reactivo de piridildiamido se hace reaccionar con un haluro de metal como se muestra en la ecuación VII.



10 en la que M, L, L', Z, w, n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ son como se definen en la reivindicación 1.

10. Un compuesto de piridildiamina para su uso en la fabricación de un complejo de metal de transición cuyo compuesto es de la fórmula general (II)



en la que Z es $-(R_{14})_pC-C(R_{15})_q-$,

15 donde R₁₄ y R₁₅ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno hidrocarbilo (tal como alquilo) y hidrocarbilo sustituido, y en la que los grupos adyacentes R₁₄ y R₁₅ pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo aromático o saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales,

p es 1 o 2, y

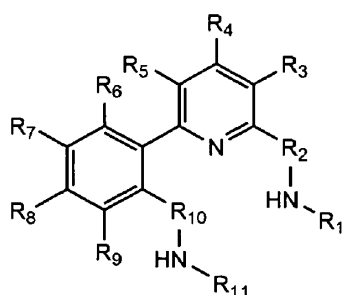
20 q es 1 o 2;

R₁ y R₁₁ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, arilo, heteroarilo, o grupos sililo;

R₂ y R₁₀ son cada uno, independientemente, -E(R₁₂)(R₁₃)- siendo E carbono, silicio o germanio, y siendo cada R₁₂ y R₁₃ independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (tal como heteroarilo), alcoxi, sililo, amino, ariloxi, halógeno, y fosfino, R₁₂ y R₁₃ pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 4, 5, 6, o 7 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales, o R₁₂ y R₁₃ pueden unirse para formar un anillo heterocíclico saturado, o un anillo heterocíclico sustituido saturado donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; y

R₃, R₄, y R₅ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R₃ & R₄, y/o R₄ & R₅) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales.

11. El compuesto de acuerdo a la reivindicación 10 en el que Z es un grupo arilo como se muestra en la fórmula general (III)

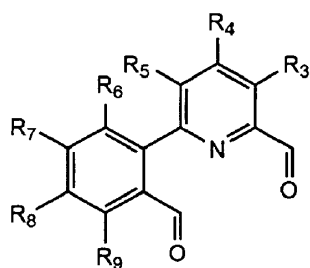


(III)

en la que: R₆, R₇, R₈, y R₉ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, halógeno, amino, y sililo, y los pares de posiciones, y en la que los grupos adyacentes R (R₆&R₇, y/o R₇&R₈, y/o R₈&R₉) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos de carbono anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; y

en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ son como se definen en la reivindicación 1.

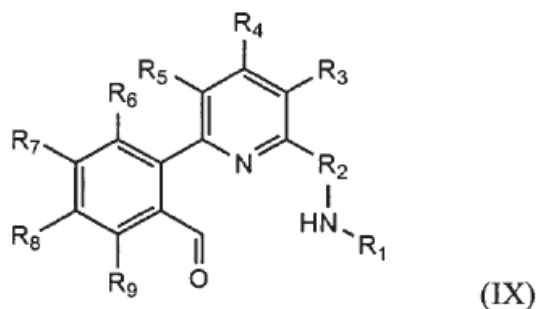
12. Un derivado de piridilo de la fórmula general VIII



(VIII)

en la que R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, y R₉ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos, hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R₃ & R₄, y/o R₄ & R₅, y/o R₆ & R₇, y/o R₇ & R₈, y/o R₈&R₉) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales.

13. Un derivado de piridilo de la fórmula general (IX)



en la que

5 R_1 es independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos (heteroarilos), y grupos sililo,

R_2 es $-E(R_{12})(R_{13})-$ siendo E carbono, silicio o germanio, siendo cada R_{12} y R_{13} independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, sililo, amino, halógeno, y fosfino,

10 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , y R_9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos (tal como alquilos y arilos), hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, y sililo, y en la que los grupos adyacentes R (R_3 & R_4 , y/o R_4 & R_5 , y/o R_6 & R_7 , y/o R_7 & R_8 , y/o R_8 & R_9) pueden unirse para formar un anillo heterocíclico o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7, o 8 átomos anulares y donde las sustituciones en el anillo pueden unirse para formar anillos adicionales.

15 14. Sistema catalizador que comprende un complejo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un activador o cocatalizador tal como alumoxano o un anión no coordinante.

15. El proceso de polimerización que comprende poner en contacto monómero de alqueno con un catalizador de acuerdo a la reivindicación 14 para fabricar un polialqueno.

Figura 1. Estructura molecular del complejo C3.Et₂O

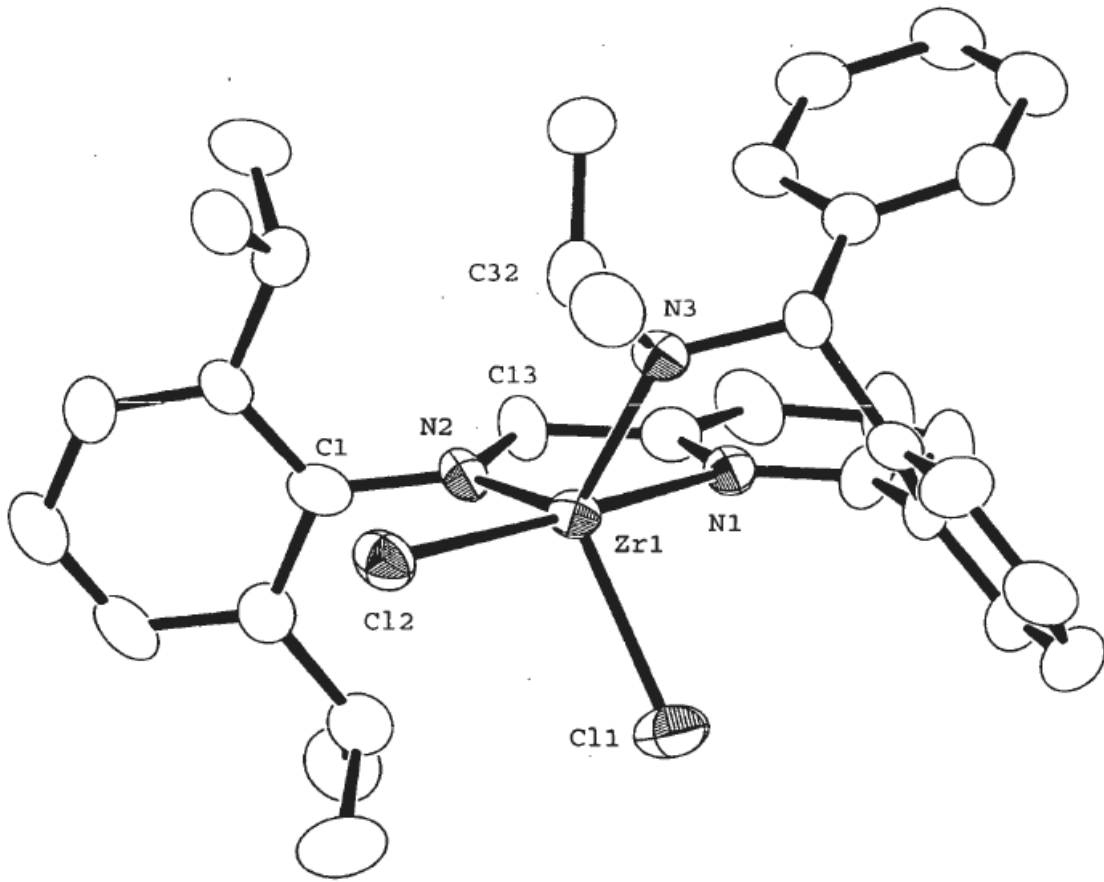


Figura 2. Estructura molecular del complejo hexano C7

