

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 247**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C07D 233/64 (2006.01)

C07D 405/04 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C07D 307/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2007 E 07774205 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2021381**

54 Título: **Complejos de hafnio de ligandos orgánicos heterocíclicos**

30 Prioridad:

05.05.2006 US 798108 P

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

18.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VOSEJPKA, PAUL C.;
BOONE, HAROLD W.;
FRAZIER, KEVIN A. y
IVERSON, CARL N.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 560 247 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 hafnio de ligandos orgánicos heterocíclicos

Declaración de referencia cruzada

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud provisional de Estados Unidos 60/798.108, presentada el 5 de mayo de 2006.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a determinados complejos de hafnio, a composiciones de catalizador que comprenden los mismos, y a procedimientos de polimerización por adición, en especial procedimientos de polimerización de olefinas que usan tales complejos de hafnio como un componente de una composición de catalizador de polimerización por coordinación.

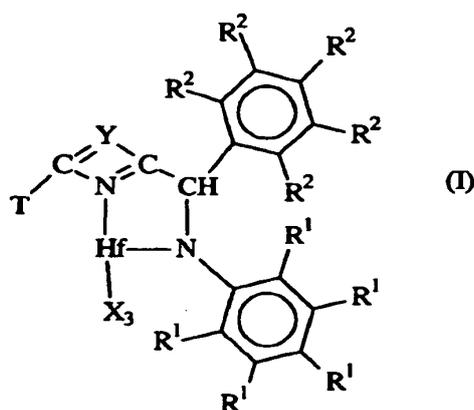
Los avances en la polimerización y en catálisis han dado como resultado la capacidad de producir muchos polímeros nuevos que tienen propiedades físicas y químicas mejoradas útiles en una amplia diversidad de productos y aplicaciones superiores. Con el desarrollo de nuevos catalizadores se ha ampliado enormemente la elección del tipo de polimerización (en solución, en suspensión, a alta presión o en fase gaseosa) para producir un polímero particular. Además, los avances en la tecnología de polimerización han proporcionado procedimientos más eficientes, de alta productividad y económicamente mejorados. Recientemente, se han publicado varias descripciones nuevas relacionadas con complejos metálicos basados en ligandos polivalentes de centro metálico donador de heteroarilo. Entre estas se encuentran las patentes de Estados Unidos 6.103.657, 6.320.005, 6.653.417, 6.637.660, 6.906.160, 6.919.407, 6.927.256, 6.953.764, los documentos US-A-2002/0142912, US-A-2004/0220050, US-A-2004/0005984, EP-A-874,005, EP-A-791,609, WO 2000/020377, WO 2001/30860, WO 2001/46201, WO 2002/24331 y WO 2002/038628.

A pesar de los avances tecnológicos en la industria de las poliolefinas proporcionados por esta nueva clase de catalizadores, existen problemas comunes, así como nuevos retos asociados con la capacidad de operación del procedimiento. Por ejemplo, los complejos metálicos del Grupo 4 basados en ligandos donadores son con frecuencia de solubilidad limitada en disolventes hidrocarbonados alifáticos, lo cual, en una polimerización en solución puede dar lugar a la necesidad de manipular mayores volúmenes de solución de catalizador o a emplear disolventes aromáticos tales como tolueno. Además, se desea el uso de mayores temperaturas de polimerización con el fin de mejorar la eficiencia del procedimiento. No obstante, de forma poco ventajosa, mayores temperaturas de reacción pueden reducir la actividad así como generar polímeros que tienen un peso molecular, tacticidad o cristalinidad reducidas, en especial cuando se producen polímeros altamente isotácticos.

Por tanto, sería ventajoso proporcionar un procedimiento de polimerización en solución para la polimerización de monómeros olefinicos que emplee complejos metálicos específicos basados en ligandos donadores, que sea capaz de operar a altas temperaturas y eficiencias y que tenga una solubilidad mejorada en disolventes hidrocarbonados alifáticos. Además, sería ventajoso proporcionar un procedimiento de polimerización en solución para preparar polímeros tácticos, en especial homopolímeros y copolímeros isotácticos que comprendan propileno y/o una olefina C₄₋₂₀, que sea capaz de operar a altas temperaturas y esté adaptado para producir polímeros que tengan un peso molecular, una tacticidad o cristalinidad relativamente altas.

Compendio de la invención

Según la presente invención, se proporciona un complejo de hafnio de un ligando heterocíclico para su uso como un componente de catalizador de una composición de catalizador para polimerización por adición, correspondiente dicho complejo a la fórmula:



en la que, X independientemente cada vez que aparece es un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo C₄₋₂₀;

5 Y es un grupo puente hidrocarbilenos C₂₋₃ o derivado sustituido del mismo que tiene un total de 2 a 50 átomos, sin contar el hidrógeno, que junto con -C-N=C- forma un grupo cíclico o policíclico alifático o aromático de 5 o 6 miembros, T es un grupo cicloalifático o aromático que contiene un o más anillos;

R¹ independientemente cada vez que aparece es hidrógeno, halógeno, o un ligando aniónico poliatómico univalente, o dos o más grupos R¹ están unidos juntos formando de este modo un sistema de anillo condensado polivalente;

R² independientemente cada vez que aparece es hidrógeno, halógeno, o un ligando aniónico poliatómico univalente, o dos o más grupos R² están unidos juntos formando de este modo un sistema de anillo condensado polivalente,

10 con la condición de que el complejo metálico tenga una solubilidad en metilciclohexano a 20 °C (más o menos 1 °C) de al menos 5 por ciento, más preferiblemente al menos 7 por ciento, incluso más preferiblemente al menos 10 por ciento, y lo más preferiblemente al menos 12 por ciento. Los complejos más preferidos en este sentido son aquellos en los que X, cada vez que aparece, es n-alquilo C₄₋₂₀.

15 Una composición de catalizador puede comprender uno o más de los complejos de hafnio anteriores de fórmula (I) y un cocatalizador de activación capaz de convertir dicho complejo metálico en un catalizador activo para polimerización por adición. Otros componentes de tal composición de catalizador pueden incluir un vehículo o soporte, un disolvente o diluyente líquido, un componente terciario tal como un depurador o activador secundario y/o uno o más aditivos o adyuvantes tales como auxiliares de procesado, secuestrantes, agentes de transferencia de cadenas y/o agentes de transporte.

20 El catalizador puede usarse en un procedimiento de polimerización por adición, en especial un procedimiento de polimerización de olefinas, en el que uno o más monómeros polimerizables por adición se polimerizan en presencia de una composición de catalizador anterior, incluyendo las realizaciones de la misma preferidas o más preferidas, para formar un polímero de alto peso molecular. Procedimientos de polimerización preferidos son polimerizaciones en solución, lo más preferiblemente, procedimientos en solución en los que se polimerizan o copolimerizan etileno, propileno, mezclas de etileno y propileno o mezclas de etileno y/o propileno con una o más olefinas o diolefinas C₄₋₂₀.
25 De forma deseable, los procedimientos pueden operar a altas temperaturas de polimerización para preparar polímeros que tienen propiedades físicas deseables.

30 De forma sumamente deseable, pueden polimerizarse uno o más monómeros polimerizables por adición a una temperatura de polimerización relativamente alta en presencia de la composición de catalizador anterior para formar un polímero táctico de alto peso molecular, en especial un polímero que es isotáctico o altamente isotáctico, con eficiencia de operación mejorada y el uso de disolventes no aromáticos. Adicionalmente, los autores de la presente invención han descubierto técnicas mejoradas para sintetizar formilimidazoles de alta pureza, una nueva clase de ésteres borato de alquilbenzofuranos estables y bromoalquilbenzofuranos de alta pureza.

35 Los complejos metálicos y catalizadores de la invención pueden usarse solos o combinados con otros complejos metálicos o composiciones de catalizador, y el procedimiento de polimerización puede usarse en serie o en paralelo con uno o más de otros procedimientos de polimerización. Las composiciones de catalizador de polimerización adicionales adecuadas para su uso en combinación con los complejos metálicos de la presente invención incluyen catalizadores de polimerización de metales de transición de tipo Ziegler-Natta, así como compuestos de metales de transición con enlace π, tales como catalizadores de tipo metaloceno, de geometría restringida u otros complejos
40 metálicos de transición, incluyendo otros complejos de ligandos donadores.

Los catalizadores se prefieren para su uso como componentes de catalizadores de polimerización de olefinas porque son capaces de producir polímeros a temperaturas de reactor más altas, a la vez que utilizan disolventes hidrocarbonados alifáticos o cicloalifáticos para transportarlos al reactor. Una ventaja adicional de la presente invención es la capacidad de preparar los complejos metálicos con pureza extremadamente alta y por consiguiente, alta actividad debido a la casi total eliminación de sales metálicas, en especial, subproductos de sales de magnesio a partir de la síntesis, mediante trituración o lavado con compuestos hidrocarbonados alifáticos. Otra ventaja es la capacidad de preparar homopolímeros de propileno o interpolímeros de propileno/etileno que contienen un 65 por ciento o más de restos de propileno polimerizados al mismo tiempo que mantienen una isotacticidad relativamente alta. Los polímeros y copolímeros de la invención poseen tenacidad mejorada, haciéndolos bien adecuados para su
45 uso en aplicaciones de moldeo por inyección, así como para su uso en preparación de fibras, en especial por medio de procedimientos de hilatura por fusión-soplado o por extrusión. Además, los polímeros se emplean con utilidad en formulaciones de adhesivos o en películas multiestratificadas y laminados demostrando una compatibilidad y adhesión mejoradas a sustratos, capas o películas de polietileno.

Descripción detallada de la invención

55 Toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se referirá a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y con derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. A menos que se indique lo contrario, sea claro a partir del contexto o convencional en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso. Además,

cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema de la IUPAC para numerar grupos.

El término "que comprende" y derivados del mismo no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya se describa o no el mismo en la presente memoria. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otra clase, a menos que se indique lo contrario. El contraposición, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales para la capacidad de operar o novedad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término "o", a menos que se indique de otro modo, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

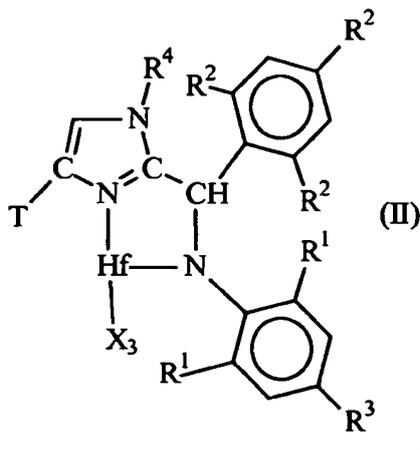
El término "hetero" o "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto de carbono, especialmente Si, B, N, P, S u O. "Heteroarilo", "heteroalquilo", "heterocicloalquilo" y "heteroaralquilo" se refieren a grupos arilo, alquilo, cicloalquilo o aralquilo, respectivamente, en los que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo. "Sustituido de manera inerte" se refiere a sustituyentes en un ligando que no destruyen la capacidad de operar de la invención ni la identidad del ligando. Por ejemplo, un grupo alcoxi no es un grupo alquilo sustituido. Sustituyentes inertes preferidos son halo, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino C_{2-6} , halohidrocarbilo C_{1-6} , y tri(hidrocarbilo)alquilo. El término "alquilo" se usa para dar significado a un ligando hidrocarbilo de la fórmula C_nH_{2n+1} . El término "alquilación" se refiere a un procedimiento químico por medio del cual un grupo alquilo o alquilo sustituido se incorpora a un compuesto orgánico u organometálico. El término "polímero", tal como se emplea en la presente memoria, incluye tanto homopolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de un único compuesto reactivo, como copolímeros, es decir, polímeros preparados por reacción de al menos dos compuestos monoméricos reactivos formadores de polímeros. El término "cristalino" se refiere a un polímero que exhibe un patrón de difracción de rayos X a 25 °C y posee una transición de primer orden o punto de fusión (T_m) cristalino a partir de la curva de calentamiento de la calorimetría de barrido diferencial. El término puede emplearse de manera intercambiable con el término "semicristalino".

El término "agente de transferencia de cadenas" se refiere a una sustancia química que es capaz de transferir una cadena polimérica creciente a todo o una parte del agente, reemplazando de este modo el sitio catalítico activo por una especie catalíticamente inactiva. Con el término "agente transportador de cadenas" se hace referencia a un agente de transferencia de cadenas que es capaz de transferir la cadena de polímero creciente al agente, y a continuación, transferir la cadena de polímero de nuevo al mismo o un diferente sitio catalítico activo, en el que puede reanudarse la polimerización. Un agente transportador de cadenas se distingue de un agente de transferencia de cadenas en que el crecimiento del polímero se interrumpe pero no se termina necesariamente debido a la interacción con dicho agente.

La invención se refiere a los complejos metálicos novedosos previamente identificados y a composiciones de catalizador que comprenden los mismos. La invención se refiere también a un procedimiento de polimerización de olefinas, en especial un procedimiento para la polimerización de propileno, que tiene capacidad de operar y capacidades de producto mejoradas que usa los presentes complejos metálicos. Finalmente, la invención se refiere a procedimientos novedosos para la preparación de determinados grupos de ligandos usados en la síntesis de los presentes complejos metálicos.

Complejos de metales preferidos según la invención son aquellos según la fórmula (I) anterior en la que X es un grupo alquilo C_{4-20} , y más preferiblemente todos los grupos X son iguales y son grupos n-alquilo C_{4-12} , lo más preferiblemente n-butilo, n-octilo o n-dodecilo.

Complejos metálicos según la presente invención son derivados de imidazolidiilo que corresponden a la fórmula:



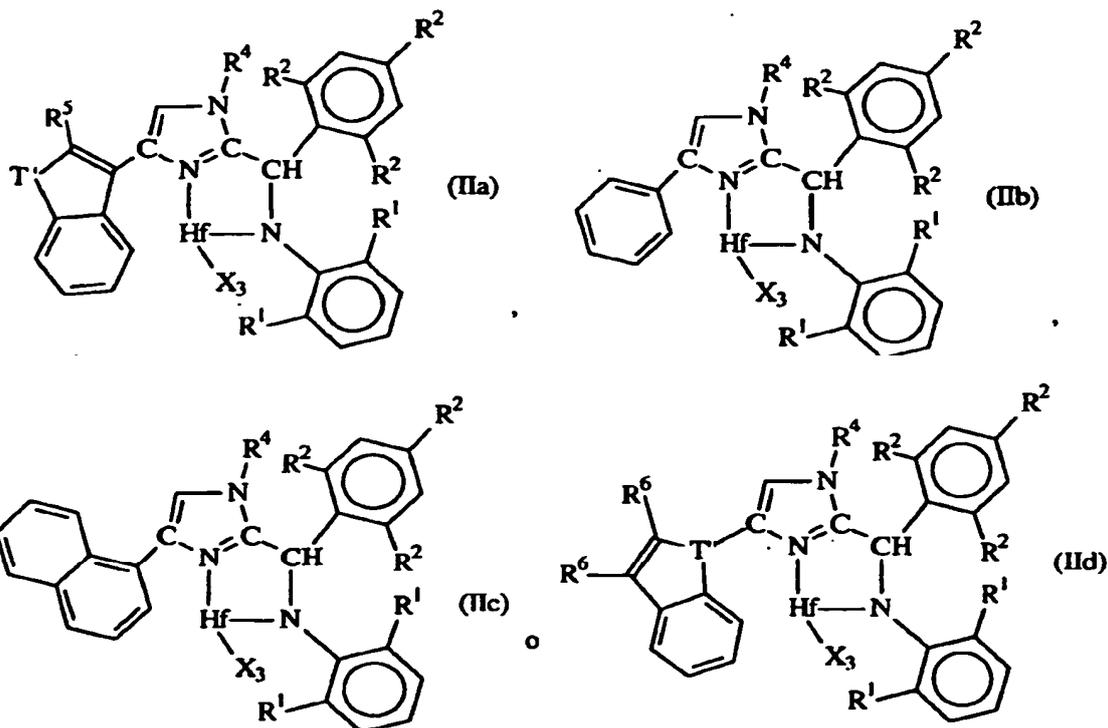
en la que,

R² independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₂, preferiblemente al menos un grupo orto-R² es metilo o alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria;

5 R³ es hidrógeno, halo o R¹;

R⁴ es hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsilimetilo de 1 a 20 carbonos; y X y T son como se han definido antes para compuestos de fórmula (I).

Complejos metálicos incluso más preferidos corresponden a la fórmula:



10

en la que:

R¹ independientemente cada vez que aparece es un grupo alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria, más preferiblemente, cada R¹ es isopropilo;

15 R² independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₂, más preferiblemente al menos un grupo orto-R² es metilo o alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria;

R⁴ es metilo o isopropilo;

R⁵ es hidrógeno o alquilo C₁₋₆, lo más preferiblemente etilo;

20 R⁶ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo, o dos grupos R⁶ juntos forman un anillo aromático condensado, preferiblemente dos grupos R⁶ juntos son un sustituyente benzo-;

T' es oxígeno, azufre, o un grupo nitrógeno o fósforo sustituido con hidrocarbilo C₁₋₂₀,

T'' es nitrógeno o fósforo;

X es como se ha definido antes con respecto a la fórmula (I), y lo más preferiblemente X es n-butilo, n-octilo o n-dodecilo.

25 Los complejos metálicos se preparan aplicando procedimientos de síntesis organometálica bien conocidos. La técnica empleada para la formación del benzofurano sustituido se considera que es un avance en la técnica y aplicable a la síntesis general de esta clase de compuestos orgánicos. Esencialmente, un benzofurano sustituido con 2-alquilo, tal como 2-etilbenzofurano en un disolvente o diluyente tal como dietil éter se broma en la posición 3 por contacto con

bromo elemental a temperaturas reducidas, menores de 20 °C, preferiblemente menores de 10 °C, y más preferiblemente menores de 5 °C, en presencia de un alquil éster de un ácido carboxílico, en especial acetato de etilo. El producto bromado se recupera de forma habitual. Normalmente, la reacción se inactiva por adición de agua, se separa la fase orgánica, se aclara con una solución saturada de tiosulfato de sodio y se seca sobre MgSO₄ o desecante similar. La eliminación del disolvente da el producto de reacción bromado deseado.

El 3-bromo-2-alquilbenzofurano puede convertirse en el compuesto de pinacolato boronato de alquilo por metalación, especialmente con n-butil-litio, seguida de reacción con un pinacolato boronato de alquilo, especialmente un pinacolato boronato de alquilo secundario tal como pinacolato boronato de isopropilo. La reacción se lleva a cabo en un diluyente inerte, especialmente un dialquil éter tal como dietil éter a una temperatura reducida, menor de -60 °C, preferiblemente menor de -70 °C, bajo condiciones que eviten el sobrecalentamiento de la mezcla de reacción. En general, la adición lenta del pinacolato boronato de alquilo a un reactor bien agitado es suficiente. Una vez formado, el producto, 2-alquilbenzofuran-3-pinacolato boronato, puede calentarse a temperaturas de 0 a 30 °C y recuperarse por extracción en disolventes orgánicos, especialmente acetato de etilo. La solución en un disolvente orgánico tal como cloruro de metileno y tratamiento con solución cáustica acuosa puede emplearse para eliminar los subproductos.

El compuesto de benzofuran-3-pinacolato boronato de alquilo se usa para transferir la funcionalidad 2-alquilbenzofuran-3-ilo a un imidazol mediante reacción con el correspondiente compuesto de imidazol bromado, usando técnicas convencionales de síntesis orgánica. Finalmente, la síntesis forma el correspondiente 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-(2-etilbenzofuran)-(1)N-metilimidazol (al que se hace referencia como el ligando heterocíclico) que se metala con un compuesto de hafnio, tal como trihaluro de hafnio o tetraamida de hafnio, luego se alquila, por ejemplo, por reacción con un reactivo de Grignard. Los compuestos que tienen solubilidad mejorada en metilciclohexano, en especial aquellos que contienen ligandos n-alquilo C₄₋₂₀, se preparan fácilmente usando un diluyente hidrocarbonado alifático o cicloalifático para extraer el complejo metálico después de la etapa final de alquilación. Esto ayuda a recuperar los complejos de muy alta pureza, exentos de subproductos de sales de magnesio resultantes del agente de alquilación de Grignard. Así, la invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la preparación de un complejo de hafnio de un ligando heterocíclico orgánico, en especial los de fórmula (I)-(II) y realizaciones específicas del mismo, en forma altamente pura, mediante combinación de HfCl₄ con un derivado litiado del ligando heterocíclico seguido de alquilación usando un bromuro o cloruro de alquil C₄₋₂₀ magnesio y recuperar el producto de alquilación, por lo que el producto de alquilación se extrae de los subproductos de sales de magnesio de la alquilación usando un líquido hidrocarbonado alifático seguido de recuperación del complejo metálico. Los complejos metálicos que contienen alquilo de cadena más larga, en especial los complejos de n-butilo, n-octilo y n-dodecilo, son particularmente idóneos para la preparación de este modo, puesto que son fácilmente extraíbles de las sales subproducto de reacción usando líquidos de extracción hidrocarbonados alifáticos.

Los productos resultantes se recuperan con una pureza extremadamente alta, conteniendo 100 ppm o menos de subproductos de sales de magnesio. Por ejemplo, pueden prepararse fácilmente de este modo [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN¹, κN²]tri(n-butil)hafnio; [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN¹, κN²]tri(n-butil)hafnio; [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN¹, κN²]tri(n-octil)hafnio; [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN¹, κN²]tri(n-octil)hafnio, mezclas de los mismos, u otros complejos metálicos de la invención, que tienen menos de 100 ppm de contenido de sales de magnesio residuales (determinado por valoración o por técnicas de fluorescencia de rayos X) usando compuestos hidrocarbonados alifáticos tales como hexano, ciclohexano, metilciclohexano, heptano o mezclas de los mismos, como el compuesto de extracción.

Los complejos metálicos se recuperan y se separan normalmente de los subproductos de reacción. Puede llevarse a cabo si se desea una orto-metalación que implica un carbono adyacente del grupo "T", en especial el carbono C4 de un ligando de benzofuran-3-ilo, y da lugar a la pérdida de uno de los tres ligandos "X" formados originalmente. Aunque el procedimiento puede producirse tras reposo a temperatura ambiente, se facilita mediante el uso de temperaturas elevadas. De forma alternativa, la etapa de ortometalación puede llevarse a cabo antes de recuperar los complejos metálicos, formándose los complejos de la invención únicamente como intermedios en la síntesis. Se cree que la pérdida de un ligando X y la formación del enlace interno en los complejos metálicos resultantes confiere una mejora significativa en las propiedades, en particular una vida útil de catalizador prolongada y un aumento del tiempo a la actividad máxima (TPA) cuando se usa en polimerizaciones de olefinas típicas.

Los polímeros de la invención que se forman a partir de α-olefinas C₃ o superiores pueden tener secuencias de polímero sustancialmente isotácticas. "Secuencias de polímero sustancialmente isotácticas" y términos similares significa que las secuencias tienen una triada (mm) isotáctica medida por RMN de ¹³C mayor de 0,85, preferiblemente mayor de 0,90, más preferiblemente mayor de 0,93 y lo más preferiblemente mayor de 0,95. La medición de triadas isotácticas por la técnica anterior se conoce en la técnica, y se describió previamente en la patente de Estados Unidos 5.504.172, el documento WO 00/01745 y en otros.

Los complejos metálicos descritos previamente según la invención se activan típicamente de diversas maneras para dar compuestos catalizadores que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará monómeros polimerizables por adición, en especial olefina(s). Para los fines de la presente memoria descriptiva y de

las reivindicaciones adjuntas, el término “activador” o “cocatalizador” se define como cualquier compuesto o componente o procedimiento que puede activar cualquiera de los compuestos catalizadores de la invención descritos anteriormente. Ejemplos no limitantes de activadores adecuados incluyen ácidos de Lewis, activadores iónicos no coordinantes, activadores ionizantes, compuestos organometálicos y combinaciones de las sustancias anteriores que puedan convertir un compuesto catalizador neutro en una especie catalíticamente activa.

Se cree, sin pretender quedar ligado por tal creencia, que en una realización de la invención, la activación del catalizador puede implicar la formación de una especie catiónica, parcialmente catiónica o de ión bipolar, por medio de transferencia de protones, oxidación u otro procedimiento de activación adecuado. Se sobreentiende que la presente invención es operable y totalmente habilitada sin importar si tal especie catiónica, parcialmente catiónica o de ión bipolar identificable se origina realmente durante el procedimiento de activación, también denominado de manera intercambiable en la presente memoria procedimiento de “ionización” o “procedimiento de activación iónica”.

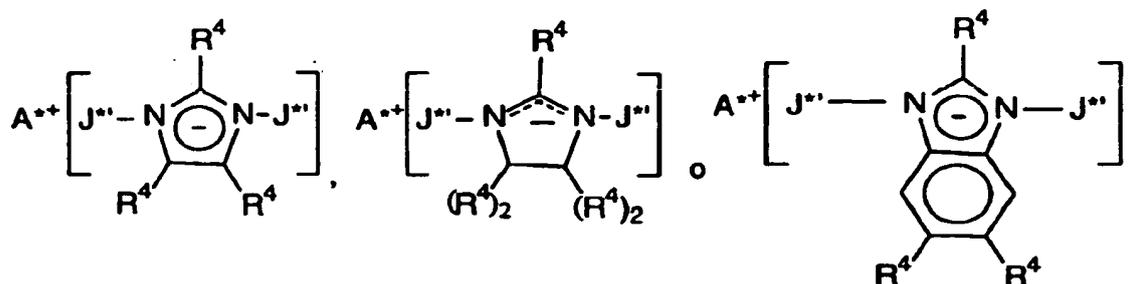
Una clase adecuada de activadores o cocatalizadores organometálicos son los alumoxanos, también denominados alquilaluminoxanos. Los alumoxanos son activadores bien conocidos para su uso con compuestos catalizadores de tipo metaloceno para preparar catalizadores de polimerización por adición. Hay diversos procedimientos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados, ejemplos no limitantes de los cuales se describen en las patentes de Estados Unidos 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656; las publicaciones europeas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218; y la publicación PCT WO 94/10180. Alumoxanos preferidos son metilalumoxanos modificados con tri(alquilo C₃₋₆)aluminio, especialmente metilalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio, disponible de forma comercial como MMAO-12, de Akzo Nobel, Inc.

Está dentro del ámbito de la presente invención el uso de alumoxano(s) o alumoxano(s) modificados como activador o como componente terciario en el procedimiento de la invención. Es decir, el compuesto puede usarse solo o en combinación con otros activadores, neutros o iónicos, tales como compuestos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(alquilo)amonio, compuestos de trisperfluoroarilo, aniones de heteroborano polihalogenados (documento WO 98/43983) y combinaciones de los mismos. Cuando se usa como componente terciario, la cantidad de alumoxano empleada es generalmente menor que la necesaria para activar eficazmente el complejo metálico cuando se emplea solo. En esta realización, se cree, sin desear quedar ligado por tal creencia, que el alumoxano no contribuye significativamente a la activación real del catalizador. No obstante lo anterior, cabe entender que no está necesariamente excluida cierta participación del alumoxano en el procedimiento de activación.

Los cocatalizadores ionizantes pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o sólo débilmente coordinado a, un anión del compuesto ionizante. Tales compuestos se describen en las publicaciones europeas EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277003 y EP-A-277004, y en las patentes de Estados Unidos 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124. Entre los activadores anteriores se prefieren sales que contienen catión amonio, especialmente las que contienen cationes amonio sustituidos con trihidrocarbilo que contienen uno o dos grupos alquilo C₁₀₋₄₀, especialmente cationes metilbis(octadecil)amonio y metilbis(tetradecil)amonio y un anión no coordinante, especialmente un anión tetraquis(perfluoro)arilborato, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato. Se entiende además que el catión puede comprender una mezcla de grupos hidrocarbilo de diferentes longitudes. Por ejemplo, el catión amonio protonado derivado de la amina de cadena larga disponible de forma comercial que comprende una mezcla de dos grupos alquilo C₁₄, C₁₆ o C₁₈ y un grupo metilo. Tales aminas están disponibles en Chemtura Corp., bajo el nombre comercial Kemamine™ T9701, y de Akzo-Nobel bajo el nombre comercial Armeen™ M2HT. Un activador de sal de amonio más preferido es tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquilo C₁₄₋₂₀)amonio.

Los procedimientos de activación que usan compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero son capaces de formar composiciones catalíticas activas, tales como sales de ferrocenio de los aniones no coordinantes anteriores también están contemplados para su uso en la presente memoria, y se describen en los documentos EP-A-426637, EP-A-573403 y en la patente de Estados Unidos 5.387.568.

Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados genéricamente aniones expandidos, descritos con detalle en la patente de Estados Unidos 6.395.671, pueden emplearse adecuadamente para activar los complejos metálicos de la presente invención para polimerización de olefinas. En general, estos cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida o bencimidazolida sustituida) pueden representarse como sigue:



en las que:

A** es un catión, especialmente un catión que contiene protones, y preferiblemente es un catión trihidrocarbamilamonio que contiene uno o dos grupos alquilo C₁₀₋₄₀, especialmente un catión metildi(alquil C₁₄₋₂₀)amonio,

- 5 R⁴, independientemente cada vez que aparece, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo o sililo (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente alquilo C₁₋₂₀, y

J** es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)alumano.

- 10 Ejemplos de estos activadores de catalizadores incluyen sales de trihidrocarbamilamonio, especialmente sales de metildi(alquil C₁₄₋₂₀)amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil(borano)imidazolida,

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil(borano)imidazolinida,

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

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

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,

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

- 25 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida,

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,

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

- 30 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,

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

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

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

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

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515, tales como fluoroaluminato de tris(2,2',2"-nonafluorobifenilo). También están contempladas por la invención combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase, por ejemplo, el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de Estados Unidos 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalizadores con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento EP-A-781299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. Otros activadores o procedimientos para activar un compuesto catalizador se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, el documento EP-A-615981 y la publicación PCT WO 98/32775.

También está dentro del alcance de esta invención que los complejos metálicos descritos anteriormente pueden ser combinados con más de uno de los activadores o procedimientos de activación descritos anteriormente. La relación molar del (de los) componente(s) activador(es) al complejo metálico en las composiciones de catalizador de la invención varía adecuadamente en el intervalo de 0,3:1 a 2000:1, preferiblemente 1:1 a 800:1, y lo más preferiblemente 1:1 a 500:1. Cuando el activador es un activador ionizante, tal como los basados en el anión tetraquis(pentafluorofenil)boro o el ácido fuerte de Lewis trispentafluorofenilboro, la relación molar del metal o metaloide del componente activador al complejo metálico varía preferiblemente en el intervalo de 0,3:1 a 3:1.

Componentes terciarios

Además del complejo metálico y cocatalizador o activador, está contemplado que se puedan añadir ciertos componentes terciarios o mezclas de los mismos a la composición de catalizador o la mezcla de reacción con el fin de obtener un rendimiento del catalizador mejorado u otro beneficio. Ejemplos de tales componentes terciarios incluyen depuradores diseñados para reaccionar con contaminantes en la mezcla de reacción para prevenir la desactivación del catalizador. Los componentes terciarios adecuados también pueden activar o ayudar en la activación de uno o más de los complejos metálicos empleados en la composición de catalizador.

Ejemplos incluyen ácidos de Lewis, tales como compuestos de trialquilaluminio, compuestos de dialquilmagnesio, alcóxidos de dialquilaluminio, arilóxidos de dialquilaluminio, N,N-dialquilamidas de dialquilaluminio, N,N-dialquilamidas de di(trialquilsilil)aluminio, N,N-di(trialquilsilil)amidas de dialquilaluminio, dialcoxidos de alquilaluminio, di(N,N-dialquilamidas) de alquilaluminio, N,N-dialquilamidas de tri(alquil)sililaluminio, N,N-di(trialquilsilil)amidas de alquilaluminio, diarilóxidos de alquilaluminio, bis(amidas) de μ -puente de alquilaluminio, tales como bis(etilaluminio)-1-fenil-2-(fenil)amido- μ -bis(difenilamida) y/o alumoxanos; así como bases de Lewis, compuestos orgánicos de éter, poliéter, amina y poliamina. Muchos de los compuestos anteriores y su uso en polimerizaciones se describen en las patentes de Estados Unidos 5.712.352 y 5.763.543, y en el documento WO 96/08520. Ejemplos preferidos de los componentes terciarios anteriores incluyen compuestos de trialquilaluminio, arilóxidos de dialquilaluminio, diarilóxidos de alquilaluminio, amidas de dialquilaluminio, diamidas de alquilaluminio, tri(hidrocarbilsilil)amidas de dialquilaluminio, bis(tri(hidrocarbilsilil)amidas) de alquilaluminio, alumoxanos y alumoxanos modificados. Componentes terciarios muy preferidos son alumoxanos, alumoxanos modificados o compuestos que corresponden a la fórmula $R^e_2Al(OR^f)$ o $R^e_2Al(NR^g_2)$, en la que R^e es alquilo C_{1-20} , R^f , independientemente cada vez que aparece, es arilo C_{6-20} , preferiblemente fenilo o 2,6-di-t-butil-4-metilfenilo, y R^g es alquilo C_{1-4} o tri(alquil C_{1-4})sililo, preferiblemente trimetilsililo. Los componentes terciarios más preferidos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con tri(isobutilaluminio), 2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido de di(n-octil)aluminio y N,N-bis(trimetilsilil)amida de di(2-metilpropil)aluminio.

Otro ejemplo de un componente terciario adecuado es una sal metálica hidroxicarboxilato, que quiere decir cualquier sal de ácido mono-, di- o tricarbónico sustituida con hidroxilo, en la que la parte de metal es un derivado catiónico de un metal de los Grupos 1-13 de la Tabla Periódica de los Elementos. Este compuesto puede usarse para mejorar la morfología del polímero, especialmente en una polimerización en fase gaseosa. Ejemplos no limitantes incluyen sales de ácidos carboxílicos sustituidos saturados, insaturados, alifáticos, aromáticos o cíclicos saturados, en los que el ligando carboxilato tiene de uno a tres sustituyentes hidroxilo y de 1 a 24 átomos de carbono. Ejemplos incluyen hidroxiacetato, hidroxipropionato, hidroxibutirato, hidroxivalerato, hidroxipivalato, hidroxicaproato, hidroxicaprilato, hidroxihexanoato, hidroxipelargonato, hidroxidodecanoato, hidroxioleato, hidroxioctoato, hidroxipalmitato, hidroximiristato, hidroximargarato, hidroxistearato, hidroxiaracato e hidroxitercosanoato. Ejemplos no limitantes de la parte metálica incluyen un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li y Na. Sales metálicas preferidas son sales de cinc.

En una realización, la sal metálica hidroxicarboxilato se representa por la siguiente fórmula general:



M es un metal de los Grupos 1 a 16 y de las series Lantánida y Actínida, preferiblemente de los Grupos 1 a 7 y 12 a 16, más preferiblemente de los Grupos 3 a 7 y 12 a 14, incluso más preferiblemente del Grupo 12, y lo más preferiblemente Zn;

Q es halógeno, hidrógeno, hidróxido o un grupo alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano, sulfonato o siloxano de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno;

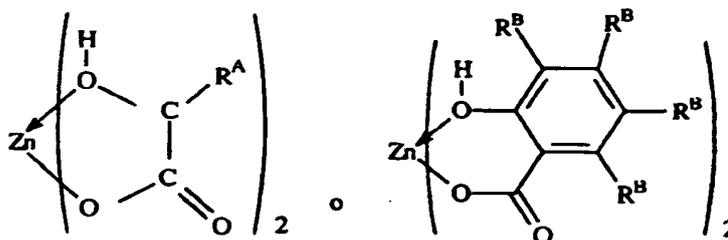
5 R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono, y opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, N,N-dihidrocarbamilamino o halo, con la condición de, que en una aparición, R está sustituido con un grupo hidroxilo o N,N-dihidrocarbamilamino, preferiblemente un grupo hidroxilo que está coordinado al metal, M, por medio de electrones no compartidos del mismo;

x es un número entero de 0 a 3;

y es un número entero de 1 a 4.

En una realización preferida, M es Zn, x es 0 e y es 2.

10 Ejemplos preferidos de las sales metálicas hidroxycarboxilato anteriores incluyen compuestos de las fórmulas:



en las que R^A y R^B, independientemente cada vez que aparecen, son hidrógeno, halógeno o alquilo C₁₋₆.

15 Se pueden incorporar otros aditivos en las composiciones de catalizador o emplearse simultáneamente en la reacción de polimerización para uno o más fines beneficiosos. Ejemplos de aditivos que se conocen en la técnica incluyen sales metálicas de ácidos grasos, tales como mono-, di- y tri-estearatos, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio, cinc, calcio, titanio o magnesio. Ejemplos de tales aditivos incluyen Estearato de Aluminio n.º 18, Estearato de Aluminio n.º 22, Estearato de Aluminio n.º 132 y Estearato de Aluminio EA de Calidad Alimentaria, los cuales están todos disponibles en Chemtura Corp. El uso de tales aditivos en una composición de catalizador se describe en la patente de Estados Unidos 6.306.984.

20 Otros aditivos adecuados incluyen agentes antiestáticos tales como aminas grasas, por ejemplo, estearilamina etoxilada AS 990, aditivo de cinc AS 990/2, una mezcla de estearilamina etoxilada y estearato de cinc, o AS 990/3, una mezcla de estearilamina etoxilada, estearato de cinc y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo, disponible también en Chemtura Corp.

25 Los compuestos catalizadores y composiciones de catalizador descritos anteriormente pueden combinarse con uno o más materiales de soporte o vehículos usando uno de los procedimientos de soporte bien conocidos en la técnica o los descritos más adelante. Tales catalizadores soportados son particularmente útiles para polimerización en suspensión o en fase gaseosa. La composición de catalizador o bien los componentes individuales de la misma pueden estar en una forma soportada, por ejemplo depositados en, puestos en contacto con, o incorporados en un soporte o vehículo.

30 Los términos "soporte" o "vehículo" se usan de manera intercambiable, y son cualquier material de soporte poroso o no poroso, preferiblemente un material de soporte poroso, por ejemplo, óxidos, carburos, nitruros y haluros inorgánicos. Otros vehículos incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, un soporte orgánico funcionalizado o reticulado, tal como poliestireno, divinilbenceno, poliolefinas o compuestos poliméricos, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico, o mezclas de los mismos.

35 Los vehículos preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos metálicos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, carburo de silicio, nitrato de boro y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de circonio y arcillas. Además, pueden usarse combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo y sílice-óxido de titanio.

40 Se prefiere que el vehículo tenga una superficie específica en el intervalo de 10 a 700 m²/g, el volumen de poro en el intervalo de 0,1 a 4,0 cm³/g y un tamaño medio de partículas en el intervalo de 10 a 500 μm. Más preferiblemente, la superficie específica del vehículo está en el intervalo de 50 a 500 m²/g, el volumen de poro de 0,5 a 3,5 cm³/g, y un tamaño medio de partículas de 20 a 200 μm. Lo más preferible, la superficie específica del vehículo está en el intervalo de 100 a 400 m²/g, el volumen de poro de 0,8 a 3,0 cm³/g, y el tamaño medio de partículas es de 20 a 200 μm. El tamaño medio de poro de un vehículo de la invención varía típicamente en el intervalo de 1 a 100 nm, preferiblemente 5 a 50 nm, y lo más preferiblemente 7,5 a 35 nm.

45 Ejemplos de composiciones de catalizador soportadas empleadas adecuadamente en la presente invención se describen en las patentes de Estados Unidos: 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228,

5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032 y 5.770.664; y las publicaciones PCT: WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297.

5 Ejemplos de técnicas para soportar composiciones de catalizador de tipo convencional que se pueden emplear también en la presente invención se describen en las patentes de Estados Unidos 4.894.424, 4.376.062, 4.395.359, 4.379.759, 4.405.495, 4.540.758 y 5.096.869. Está contemplado que los compuestos catalizadores de la invención pueden depositarse en el mismo soporte junto con un activador, o que el activador puede usarse en una forma no soportada, o depositarse en un soporte diferente de los compuestos catalizadores soportados de la invención, o cualquier combinación de los mismos.

10 Existen otros procedimientos diferentes en la técnica para soportar un compuesto catalizador o composición de catalizador de polimerización adecuado para su uso en la presente invención. Por ejemplo, el compuesto catalizador de la invención puede contener un ligando unido a un polímero, como se describe en las patentes de Estados Unidos 5.473.202 y 5.770.755. El soporte usado con la composición de catalizador de la invención puede funcionalizarse como se describe en la publicación europea EP-A-802 203. Al menos un sustituyente o grupo saliente del catalizador puede seleccionarse como se describe en la patente de Estados Unidos 5.688.880. La composición de catalizador soportada puede incluir un modificador de superficie como se describe en el documento WO 96/11960.

15 Un procedimiento preferido para producir una composición de catalizador soportada según la invención se describe en las publicaciones PCT WO 96/00245 y WO 96/00243. En este procedimiento preferido, el compuesto catalizador y los activadores se combinan en líquidos independientes. Los líquidos pueden ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una solución o suspensión con los compuestos catalizadores y/o el activador. En la realización más preferida, los líquidos son el mismo compuesto hidrocarbonado alifático o aromático lineal o cíclico, lo más preferiblemente hexano o tolueno. Las mezclas o soluciones de compuesto catalizador y activador se mezclan entre sí y opcionalmente se añaden a un soporte poroso o, de forma alternativa, el soporte poroso se añade a las mezclas respectivas. La composición soportada resultante puede secarse para eliminar el diluyente, si se desea, o utilizar por separado o en combinación en una polimerización. Resulta muy deseable que el volumen total de la solución del compuesto catalizador y la solución del activador o las mezclas de los mismos sea menos de cinco veces el volumen de poro del soporte poroso, más preferiblemente menos de cuatro veces, incluso más preferiblemente menos de tres veces; siendo los intervalos más preferidos de 1,1 veces a 3,5 veces el volumen de poro del soporte.

20 La composición de catalizador de la presente invención puede también secarse por pulverización usando técnicas que se describen en la patente de Estados Unidos 5.648.310, para producir un sólido en forma de partículas poroso, que opcionalmente contiene agentes de refuerzo estructural, tales como determinados compuestos de sílice o alúmina, en especial sílice de pirólisis. En estas composiciones, la sílice actúa como un agente tixotrópico para la formación de gotitas y clasificación, así como agente de refuerzo en las partículas secadas por pulverización resultantes.

25 Procedimientos para medir el volumen de poro total de un soporte poroso son bien conocidos en la técnica. El procedimiento preferido es la absorción de nitrógeno BET. Otro procedimiento adecuado bien conocido en la técnica se describe en Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, *Analytical Chemistry*, (1956) 28, 332-334.

30 También está contemplado por la invención que pueden combinarse otros catalizadores con los compuestos catalizadores de la invención. Ejemplos de tales otros catalizadores se describen en las patentes de Estados Unidos 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, 5.719.241, 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031; y la publicación PCT WO 96/23010. En particular, los compuestos que pueden combinarse con los complejos metálicos de la invención para producir mezclas de polímeros en una realización de la invención incluyen compuestos de metales de transición Ziegler-Natta convencionales, así como complejos de coordinación, incluyendo complejos de metales de transición.

35 Compuestos de metales de transición Ziegler-Natta convencionales incluyen los compuestos soportados de dicloruro de magnesio, compuestos de vanadio y catalizadores de cromo bien conocidos (también conocidos como "catalizadores de tipo Phillips"). Ejemplos de estos catalizadores se describen en las patentes de Estados Unidos 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Complejos de metales de transición adecuados que pueden usarse en la presente invención incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos 3 a 8, preferiblemente del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, que contienen grupos ligando inertes y capaces de activarse por contacto con un cocatalizador.

40 Compuestos catalizadores de Ziegler-Natta adecuados incluyen derivados de alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro de los metales anteriores, especialmente titanio. Compuestos preferidos de titanio incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, y mezclas de los mismos, preferiblemente soportados en un soporte inerte, usualmente $MgCl_2$. Otros ejemplos se describen en las patentes de Estados Unidos números 4.302.565, 4.302.566 y 6.124.507, por ejemplo.

Ejemplos no limitantes de compuestos catalizadores de vanadio incluyen trihaluro de vanadilo, alcoxihaluros y

alcóxidos tales como VOCl_3 , $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$, donde Bu es butilo, y $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; tetrahaluro de vanadio y alcoxilaluros de vanadio tales como VCl_4 y $\text{VCl}_3(\text{OBu})$; acetilacetatos y cloroacetilacetatos de vanadio y vanadilo tales como $\text{V}(\text{AcAc})_3$ y $\text{VOCl}_2(\text{AcAc})$, donde (AcAc) es un acetilacetato.

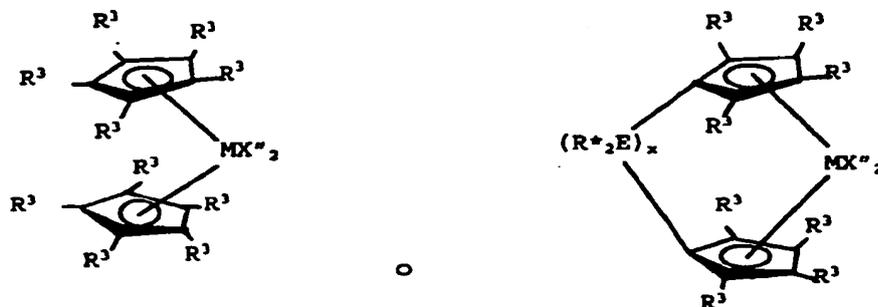
5 Compuestos catalizadores de cromo de tipo convencional adecuados para su uso en la presente invención incluyen CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), 2-etil-hexanoato de cromo y acetilacetato de cromo ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$). Ejemplos no limitantes se describen en las patentes de Estados Unidos números 2.285.721, 3.242.099 y 3.231.550.

10 Se describen aún otros compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional adecuados para su uso en la presente invención en las patentes de Estados Unidos números 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723, y en los documentos EP-A-416815 y EP-A-420436.

15 Los compuestos cocatalizadores para su uso con los compuestos catalizadores de tipo convencional anteriores son típicamente derivados organometálicos de metales de los Grupos 1, 2, 12 o 13. Ejemplos no limitantes incluyen metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilcinc, tri-n-butilaluminio, diisobutiletiboro, dietilcadmio, di-n-butilcinc y tri-n-amilboro, y, en particular, compuestos de trialkilaluminio, tales como trihexilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio y triisobutilaluminio. Otros compuestos cocatalizadores adecuados incluyen mono-organohaluros e hidruros de metales del Grupo 13, y mono- o di-organohaluros e hidruros de metales del Grupo 13. Ejemplos no limitantes de tales compuestos cocatalizadores de tipo convencional incluyen bromuro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilboro, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilberilio, bromuro de etilcalcio, hidruro de di-isobutilaluminio, hidruro de metilcadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberilio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butilcinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de dibromoaluminio e hidruro de bromocadmio. Los compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos en la técnica, y se puede encontrar una descripción más completa de estos compuestos en las patentes de Estados Unidos 3.221.002 y 5.093.415.

25 Los complejos de coordinación de metales de transición adecuados incluyen compuestos catalizadores de metaloceno, que son compuestos de tipo sándwich medio y completo que tienen uno o más ligandos unidos por enlace π , que incluyen estructuras de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de función similar tal como pentadieno, ciclooctatetraendiilo e imidas. Compuestos típicos se describen en general como complejos de coordinación que contienen uno o más ligandos capaces de unirse por enlace π a un átomo de metal de transición, usualmente, ligandos o restos derivados de ciclopentadienilo, en combinación con un metal de transición seleccionado del Grupo 3 a 8, preferiblemente 4, 5 o 6, o de las series lantánida y actínida de la Tabla Periódica de los Elementos. Compuestos catalizadores de tipo metaloceno ejemplo se describen en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos: 4.530.914, 4.871.705, 4.937.299, 5.017.714, 5.055.438, 5.096.867, 5.120.867, 5.124.418, 5.198.401, 5.210.352, 5.229.478, 5.264.405, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, 5.324.800, 5.347.025, 5.350.723, 5.384, 299, 5.391.790, 5.391.789, 5.399.636, 5.408.017, 5.491.207, 5.455.366, 5, 534.473, 5.539.124, 5.554.775, 5.621.126, 5.684.098, 5.693.730, 35 5.698.634, 5.710.297, 5.712.354, 5.714.427, 5.714.555, 5.728.641, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753 y 5.770.664; las publicaciones europeas: EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, EP-A-0 485 822, EP-A-0 485 823, EP-A-0 743 324, EP-A-0 518 092; y las publicaciones PCT: WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199, WO 94/01471, WO 96/20233, WO 97/15582, WO 97/19959, WO 97/46567, WO 98/01455, WO 98/06759 y WO 98/011144.

40 Ejemplos preferidos de metalocenos usados en combinación con los complejos metálicos de la presente invención incluyen compuestos de las fórmulas:



en las que:

M es titanio, circonio o hafnio, preferiblemente circonio o hafnio, en el estado de oxidación formal +2 o +4;

45 R³, independientemente cada vez que aparece, está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R³ hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o grupos R³ adyacentes forman entre sí un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo)

formando de este modo un sistema de anillos condensados,

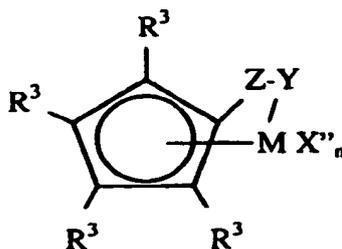
5 X", independientemente cada vez que aparece, es un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, o dos grupos X" forman entre sí un grupo ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, o juntos son un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos distintos de hidrógeno que forma un complejo π con M, con lo cual M está en el estado de oxidación formal +2,

R*, independientemente cada vez que aparece, es alquilo C₁₋₄ o fenilo,

E, independientemente cada vez que aparece, es carbono o silicio, y

x es un número entero de 1 a 8.

10 Ejemplos adicionales de complejos de coordinación usados en combinación con los complejos metálicos de la presente invención son los de la fórmula:



en la que

M es titanio, circonio o hafnio en el estado de oxidación formal +2, +3 o +4;

15 R³, independientemente cada vez que aparece, está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R³ hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o grupos R³ adyacentes forman entre sí un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando de este modo un sistema de anillos condensados,

20 cada X" es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilamino o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos X" forman entre sí un dieno conjugado C₅₋₃₀ neutro o un derivado divalente del mismo;

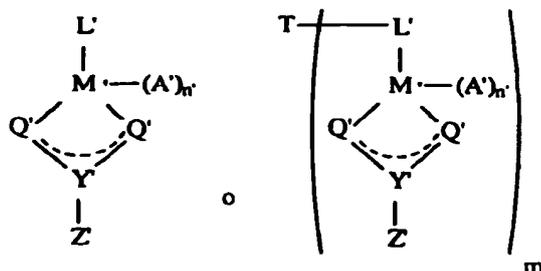
Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*;

Z es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂ o GeR*₂, donde R* es como se ha definido anteriormente, y

n es un número entero de 1 a 3.

25 Los tipos anteriores de complejos de coordinación se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 5.703.187, 5.965.756, 5.150.297, 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401 y 5.723.398, las publicaciones PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 02/02577, WO 02/38628; y las publicaciones europeas EP-A-578838, EP-A-638595, EP-A-513380 y EP-A-816372.

30 Complejos metálicos de coordinación adecuados adicionales usados en combinación con los complejos metálicos en el procedimiento de la presente invención son complejos de un metal de transición, un ligando unido por enlace π sustituido o no sustituido, y uno o más restos heteroalilo, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos 5.527.752 y 5.747.406, y la patente europea EP-B-0 735 057. Preferiblemente, estos compuestos catalizadores se representan por una de las siguientes fórmulas:



en las que M' es un metal de los Grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente titanio, circonio o hafnio, lo más preferiblemente circonio o hafnio;

- 5 L' es un ligando unido por enlace π sustituido o no sustituido coordinado a M' y, cuando T está presente, unido a T, preferiblemente L' es un ligando cicloalcadienilo, opcionalmente con uno o más grupos sustituyentes hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o derivados de anillos condensados del mismo, por ejemplo, un ligando ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo;

cada Q' está seleccionado independientemente del grupo que consiste en -O-, -NR', -CR'₂-y -S-, preferiblemente oxígeno;

- 10 Y' es C o S, preferiblemente carbono;

Z' está seleccionado del grupo que consiste en -OR', -NR'₂, -CR'₃, -SR', -SiR'₃, -PR'₂, -H, y grupos arilo sustituidos o no sustituidos, con la condición de que, cuando Q es -NR', entonces Z está seleccionado del grupo que consiste en: OR', -NR'₂, -SR', -SiR'₃, -PR'₂ y -H, preferiblemente Z está seleccionado del grupo que consiste en -OR', -CR'₃ y -NR'₂.

n' es 1 o 2, preferiblemente 1;

- 15 A' es un grupo aniónico univalente cuando n es 2 o A' es un grupo aniónico divalente cuando n es 1, preferiblemente A' es un carbamato, hidroxicarboxilato, u otro resto heteroalilo descrito por la combinación de Q', Y' y Z'.

cada R' es independientemente un grupo que contiene carbono, silicio, nitrógeno, oxígeno y/o fósforo, y uno o más grupos R' también pueden estar unidos al sustituyente L', preferiblemente R' es un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo;

- 20 T es un grupo puente seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilenos y arilenos que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con carbono o heteroátomo(s), germanio, silicio y alquilfosfina; y

m es 2 a 7, preferiblemente 2 a 6, lo más preferiblemente 2 o 3.

- 25 En las fórmulas anteriores, el sustituyente de soporte formado por Q', Y' y Z' es un ligando polidentado no cargado que ejerce efectos electrónicos debido a su alta polarizabilidad, similar al ligando ciclopentadienilo. En las realizaciones más preferidas de esta invención, se emplean carbamatos disustituidos e hidroxicarboxilatos. Ejemplos no limitantes de estos compuestos catalizadores incluyen tris(dietilcarbamato) de indenilcirconio, tris(trimetilacetato) de indenilcirconio, tris(p-toluato) de indenilcirconio, tris(benzoato) de indenilcirconio, tris(trimetilacetato) de (1-metilindenil) circonio, tris(dietilcarbamato) de (2-metilindenil)circonio, tris(trimetilacetato) de (metilciclopentadienil)circonio, tris(trimetilacetato) de ciclopentadienilcirconio, tris(trimetilacetato) de tetrahidroindenilcirconio, y tris(benzoato) de (pentametilciclopentadienil)circonio. Ejemplos preferidos son tris(dietilcarbamato) de indenilcirconio, tris(trimetilacetato) de indenilcirconio y tris(trimetilacetato) de (metilciclopentadienil)circonio.

- 35 En otra realización de la invención, los compuestos catalizadores adicionales son aquellos complejos de ligandos heterocíclicos que contienen nitrógeno, basados en ligandos bidentados que contienen restos de piridina o quinolina, tales como los descritos en los documentos WO 96/33202, WO 99/01481, WO 98/42664 y la patente de Estados Unidos 5.637.660.

- 40 Está dentro del ámbito de la presente invención, en una realización, que pueden combinarse con los presentes complejos metálicos para su uso en el procedimiento de la invención complejos catalíticos de compuestos de Ni²⁺ y Pd²⁺ descritos en los artículos de Johnson et al., "New Pd(II) - and Ni(II) - Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", *J.A.C.S.* (1995) 117, 6414-6415, y Johnson et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", *J.A.C.S.* (1996) 118, 267-268, y el documento WO 96/23010. Estos complejos pueden ser aductos de dialquiléter, o productos de reacción alquilados de los complejos de dihaluro descritos que pueden ser activados a un estado catiónico por los cocatalizadores de tipo convencional o los activadores de la presente invención descritos más adelante.

- 45 Otros compuestos catalizadores adecuados para su uso en las composiciones de catalizador mixtas anteriores son ligandos basados en diimina que contienen compuestos de metales de los Grupos 8 a 10, descritos en las

publicaciones PCT WO 96/23010 y WO 97/48735, y Gibson et al., Chem. Comm. (1998) 849-850.

Otros catalizadores son los imidocomplejos de metales de los Grupos 5 y 6 descritos en el documento EP-A-0 816 384 y la patente de Estados Unidos 5.851.945. Además, los catalizadores incluyen compuestos del Grupo 4 de bis(arilamido) con puente descritos por D. H. McConville, et al., Organometallics (1995) 14, 5478-5480. Otros catalizadores se describen como bis(ligandos de nitrógeno hidroxiaromáticos) en la patente de Estados Unidos 5.852.146. Otros catalizadores de tipo metaloceno que contienen uno o más átomos del Grupo 15 incluyen los descritos en el documento WO 98/46651. Aun otros catalizadores de tipo metaloceno incluyen los catalizadores multinucleares descritos en el documento WO 99/20665.

Está contemplado en algunas realizaciones que los compuestos catalizadores empleados además de los de la invención descritos anteriormente puedan estar sustituidos asimétricamente en términos de sustituyentes adicionales o tipos de sustituyentes, y/o no equilibrados en términos del número de sustituyentes adicionales en los grupos ligando unidos por enlace π . También está contemplado que tales catalizadores adicionales puedan incluir sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos) y mezclas de los mismos, o pueden ser quirales y/o compuestos catalizadores con puente.

En una realización de la invención, una o más olefinas, preferiblemente una o más olefinas C_{2-30} , preferiblemente etileno y/o propileno, son prepolimerizadas en presencia de la composición de catalizador antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua en fase gaseosa, en solución o en suspensión, incluyendo a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero olefínico o combinación y/o en presencia de cualquier agente de control del peso molecular tal como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las patentes de Estados Unidos 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578, la publicación europea EP-A-279863, y la publicación PCT WO 97/44371. Para los fines de la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas una composición de catalizador prepolimerizada es preferiblemente un sistema catalítico soportado.

El procedimiento de preparación de la composición de catalizador implica generalmente la combinación, contacto y/o mezcla de los respectivos componentes catalíticos, opcionalmente en presencia del monómero o monómeros a ser polimerizados. Idealmente, la puesta en contacto se realiza bajo condiciones inertes o bajo condiciones de polimerización a una temperatura en el intervalo de 0 a 200 °C, más preferiblemente de 15 a 190 °C, y preferiblemente a presiones desde la ambiente (600 kPa) hasta 7 MPa. La puesta en contacto se realiza deseablemente en una atmósfera gaseosa inerte, tal como nitrógeno, sin embargo, también está contemplado que la combinación pueda realizarse en presencia de olefina(s), disolventes e hidrógeno.

Las técnicas y equipos de mezcla contemplados para su uso en el procedimiento de la invención son bien conocidos. Las técnicas de mezcla pueden implicar cualquier medio mecánico de mezcla, por ejemplo, agitación, remover, volteo y rotación. Otra técnica contemplada implica el uso de fluidización, por ejemplo en un recipiente reactor de lecho fluido en el que los gases en circulación proporcionan la mezcla.

Para composiciones de catalizador soportadas, la composición de catalizador está sustancialmente seca y/o fluye libremente. En una realización preferida, los diversos componentes se ponen en contacto en un mezclador rotatorio, mezclador de volteo, o en un procedimiento de mezcla de lecho fluidizado, en una atmósfera de nitrógeno, y cualquier diluyente líquido es retirado posteriormente.

Procedimientos de polimerización por adición adecuados en los que pueden emplearse las presentes composiciones de catalizador incluyen en solución, en fase gaseosa, en fase de suspensión, a alta presión, o combinaciones de los mismos. Se prefiere particularmente una polimerización en solución o suspensión de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno, 4-metil-1-penteno o propileno. La invención es particularmente muy adecuada para procedimientos en los que se homopolimeriza propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno, se copolimerizan etileno y propileno, o se copolimeriza etileno, propileno o una mezcla de los mismos con uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etiliden-norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno y 1-buteno. Los homopolímeros de 1-buteno y 4-metil-1-penteno y copolímeros de los mismos, especialmente con etileno o propileno son deseablemente altamente isotácticos.

Otros monómeros útiles en el procedimiento de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Monómeros no limitantes útiles en la invención incluyen norborneno, isobutileno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, isopreno, 1-penteno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

Típicamente, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo, en el que en una parte del ciclo de un sistema reactor, una corriente gaseosa circulante, conocida también como corriente de reciclado o medio fluidizante, es calentada en el reactor por el calor de polimerización. Este calor es retirado de la composición de reciclado en otra parte del ciclo por un sistema de enfriamiento externo al reactor. En general, en un procedimiento de lecho fluidizado gaseoso para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros es recirculada de manera continua a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones

reactivas. La corriente gaseosa es extraída del lecho fluidizado y reciclada de vuelta al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico es extraído del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Ejemplos de tales procedimientos se describen en las patentes de Estados Unidos 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228.

- 5 La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 700 kPa a 3500 kPa, preferiblemente en el intervalo de 1400 kPa a 2800 kPa, más preferiblemente en el intervalo de 1700 kPa a 2400 kPa. La temperatura del reactor en el procedimiento en fase gaseosa puede variar de 30 a 120 °C, preferiblemente de 60 a 115 °C, más preferiblemente de 70 a 110 °C, y lo más preferiblemente de 70 a 95 °C.

- 10 Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de 100 kPa a 5 MPa, y temperaturas en el intervalo de 0 a 120 °C. En una polimerización en suspensión, una suspensión de polímero sólido, en forma de partículas, se forma en un diluyente de polimerización líquido al que se añaden monómeros y a menudo hidrógeno junto con catalizador. El diluyente es retirado de forma intermitente o continua del reactor, en el que los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan al reactor. El diluyente líquido empleado debe permanecer líquido bajo las condiciones de polimerización, y ser relativamente inerte. Diluyentes preferidos son compuestos hidrocarbonados alifáticos o cicloalifáticos, preferiblemente se emplea propano, n-butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, ciclohexano o una mezcla de los mismos. Ejemplos de procedimientos de polimerización en suspensión adecuados para su uso en la presente invención se describen en las patentes de Estados Unidos 3.248.179 y 4.613.484.

- 20 Ejemplos de procedimientos en solución que se emplean adecuadamente con las composiciones de catalizador de la presente invención se describen en las patentes de Estados Unidos 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555. Muy preferiblemente, el procedimiento en solución es una polimerización de etileno o una copolimerización de etileno/propileno operada de una forma continua o semicontinua con alta conversión de etileno, preferiblemente mayor de 98 por ciento, más preferiblemente mayor de 99,5 por ciento de conversión de etileno. Temperaturas típicas para polimerizaciones en solución varían de 70 a 200 °C, más preferiblemente de 100 a 150 °C.

- 25 Independientemente de las condiciones del procedimiento empleadas (fase gaseosa, en suspensión o en fase de solución), con el fin de conseguir los beneficios de la presente invención, la presente polimerización se lleva a cabo deseablemente a una temperatura mayor o igual de 100 °C, más preferiblemente mayor o igual de 110 °C, y lo más preferiblemente mayor o igual de 115 °C.

Propiedades de los polímeros

- 30 Los polímeros producidos por el procedimiento de la invención pueden usarse en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos por el procedimiento de la invención incluyen polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad (copolímeros de etileno/ α -olefina), polipropileno, copolímeros de propileno y etileno y terpolímeros de etileno/propileno/dieno. Los polímeros especialmente preferidos son interpolímeros de propileno/etileno o propileno/etileno/dieno que contienen 65 por ciento o más, preferiblemente 85 por ciento o más de propileno polimerizado y segmentos de propileno sustancialmente isotácticos.

- 35 Los homopolímeros de etileno y los copolímeros de alto contenido en etileno formados por el presente procedimiento tienen preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³, más preferiblemente en el intervalo de 0,86 g/cm³ a 0,92 g/cm³. Deseablemente, tienen adicionalmente un índice de fluidez (I_2) determinado según la norma ASTM D-1238, Condición E, de 1 a 100 dg/min, preferiblemente de 2 a 10 dg/min. Los copolímeros de propileno/etileno preparados según el presente procedimiento tienen deseablemente un ΔH_f (j/g) de 25 a 55, preferiblemente de 29 a 52. Muy deseablemente, los polímeros preparados según la presente invención son copolímeros de propileno/etileno que contienen 85 a 95 por ciento, preferiblemente 87 a 93 por ciento de propileno polimerizado, una densidad de 0,860 a 0,885, y una velocidad de flujo del fundido (MFR por sus siglas en inglés) determinada según la norma ASTM D-1238, Condición L, de 10 a 500, preferiblemente de 10 a 100. Típicamente, los polímeros producidos por el procedimiento de la invención tienen una distribución de pesos moleculares o índice de polidispersidad (M_w/M_n o PDI) de 2,0 a 15,0, preferiblemente de 2,0 a 10,0.

- 40 "Polidispersidad ancha", "distribución de pesos moleculares ancha", "MWD ancha" y términos similares significan un PDI mayor o igual de 3,0, preferiblemente de 3,0 a 8,0. Los polímeros para uso en aplicaciones de fibra y revestimiento por extrusión tienen típicamente una polidispersidad relativamente ancha. Los catalizadores que comprenden un complejo según la fórmula (1) están especialmente adaptados para preparar tales interpolímeros de propileno/etileno que tienen una distribución de pesos moleculares ancha para este uso final.

- 50 "Polidispersidad estrecha", "distribución de pesos moleculares estrecha", "MWD estrecha" y términos similares significan un PDI menor de 3,0, preferiblemente de 2,0 a 2,7. Los polímeros para uso en aplicaciones adhesivas tienen preferentemente una polidispersidad más estrecha. Los catalizadores que comprenden un complejo según la fórmula (I) están especialmente adaptados para preparar tales interpolímeros de propileno/etileno de distribución de pesos moleculares estrecha para este uso final.

Una técnica adecuada para determinar la distribución de pesos moleculares de los polímeros es la cromatografía de exclusión molecular (GPC por sus siglas en inglés) usando una unidad cromatográfica de alta temperatura

PL-GPC-220 de Polymer Laboratories equipada con cuatro columnas de lecho mixto lineales (Polymer Laboratories (tamaño de partículas 20 μm)). La temperatura del horno se fija en 160 °C, con la zona caliente del automuestreador a 160 °C y la zona cálida a 145 °C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. El caudal es 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de inyección es 100 microlitros. Se preparan soluciones de aproximadamente 0,2 por ciento de las muestras para inyección disolviendo la muestra en 1,2,4-triclorobenceno purgado con nitrógeno que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160 °C con agitación suave.

El peso molecular se determina usando diez patrones de poliestireno de distribuciones de pesos moleculares estrechas (de Polymer Laboratories, EasiCal PS1, que van de 580 a 7.500.000 g/mol) conjuntamente con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polipropileno equivalentes se determinan usando coeficientes de Mark-Houwink apropiados para polipropileno (*J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3763-3782 (1984)) y poliestireno (*Macromolecules*, 4, 507 (1971)) en la ecuación de Mark-Houwink: $\{N\} = KMa$,

en la que $K_{pp} = 1,90 \times 10^{-4}$, $a_{pp} = 0,725$ y $K_{ps} = 1,26 \times 10^{-4}$, $a_{ps} = 0,702$.

Una técnica adecuada para medir las propiedades térmicas de los polímeros es por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés). Los principios generales de las medidas por DSC y las aplicaciones de la DSC para estudiar polímeros cristalinos se describen en textos convencionales, tales como E. A. Turi, ed., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, (1981). Una técnica adecuada para realizar el análisis DSC es usando el dispositivo DSC modelo Q1000 de TA Instruments, Inc. Para calibrar el instrumento, se obtiene primero una valor de referencia ejecutando la DSC de -90 °C a 290 °C sin ninguna muestra en la cazoleta de aluminio para DSC. A continuación, se analizan 7 gramos de una muestra de indio reciente calentando la muestra hasta 180 °C, enfriando la muestra hasta 140 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min, seguido de mantener la muestra isotérmicamente a 140 °C durante 1 minuto, seguido de calentar la muestra de 140 °C a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio se determinan y se comprueba que estén dentro de 0,5 °C de 156,6 °C para el comienzo de la fusión y dentro de 0,5 J/g de 28,71 J/g para el calor de fusión. Seguidamente, se analiza agua desionizada enfriando una pequeña gota de muestra reciente en la cazoleta para DSC desde 25 °C hasta -30 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. La muestra es retenida a -30 °C durante 2 minutos y calentada hasta 30 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El comienzo de la fusión se determina y se comprueba que esté dentro de 0,5 °C de 0 °C.

Las muestras se preparan prensando el polímero hasta una fina película a una temperatura de 190 °C. Se pesan aproximadamente 5 a 8 mg de muestra de película y se colocan en la cazoleta de DSC. La tapa se ajusta sobre la cazoleta para asegurar una atmósfera cerrada. La cazoleta con la muestra se coloca en la celda DSC y entonces se calienta a una velocidad de aproximadamente 100 °C/min hasta una temperatura de aproximadamente 30 °C por encima de la temperatura de fusión. La muestra se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 3 minutos, a continuación se enfría a una velocidad de 10 °C/min hasta -40 °C, y se mantiene a esa temperatura durante 3 minutos. A continuación, la muestra se calienta de nuevo a una velocidad de 10 °C/min hasta que la fusión es completa. Las curvas de entalpía resultantes se analizan en cuanto a temperatura máxima de fusión, temperaturas de cristalización de comienzo y máxima, calor de fusión y calor de cristalización.

Los presentes interpolímeros de propileno con etileno y opcionalmente α -olefinas C_{4-20} tienen un punto de fusión relativamente ancho, como evidencia la curva de calentamiento DSC. Se cree que esto puede ser debido a la distribución única de secuencias poliméricas de etileno dentro de las cadenas del polímero. Como consecuencia del hecho anterior, los datos del punto de fusión, T_m , no se reportan generalmente en la presente memoria ni se utilizan en la descripción de las propiedades del polímero. La cristalinidad se determina en base a medidas de ΔH_f , con el tanto por ciento de cristalinidad determinado por la fórmula: $\Delta H_f/165$ (j/g) \times 100. En general, se observa un pico de fusión relativamente estrecho para interpolímeros de propileno/etileno preparados usando un catalizador de metalloceno, mientras que los polímeros acordes con la presente invención poseen una curva de punto de fusión relativamente ancha. Se ha encontrado que los polímeros que tienen un punto de fusión ensanchado son sumamente útiles en aplicaciones que requieren una combinación de elasticidad y rendimiento a alta temperatura, tales como, por ejemplo, fibras elastoméricas o adhesivos.

Una característica en la curva DSC de polímeros de propileno/etileno que poseen un punto de fusión relativamente ancho es que la T_{mc} , la temperatura a la que termina la fusión, sigue siendo esencialmente la misma, y la $T_{m\acute{a}x}$, la temperatura máxima de fusión, disminuye a medida que aumenta la cantidad de etileno en el copolímero. Un rasgo adicional de tales polímeros es que la asimetría de la curva TREF es generalmente mayor de -1,60, más preferiblemente mayor de -1,00.

La determinación de la distribución de longitudes de las secuencias cristalizables en un copolímero puede medirse por la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF), como describen L. Wild et al., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed.*, 20, 441, (1982), Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25 (1990), y en otras. Una versión de esta técnica, fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura (ATREF), no se ocupa del aislamiento real de fracciones, sino que determina de manera más precisa la distribución de pesos de las fracciones, y es especialmente adecuada para el uso con tamaños de muestra pequeños.

5 Aunque TREF y ATREF se aplicaron originalmente al análisis de copolímeros de etileno y α -olefinas superiores, también se pueden adaptar para el análisis de copolímeros de propileno con etileno (o α -olefinas superiores). El análisis de copolímeros de propileno puede requerir el uso de temperaturas más altas para la disolución y cristalización de polipropileno isotáctico, puro, pero la mayor parte de los productos de copolimerización de interés eluyen a temperaturas similares a las observadas para copolímeros de etileno. La siguiente tabla resume las condiciones usadas para el análisis de copolímeros de propileno/etileno.

Parámetro	Explicación
Tipo y tamaño de columna	Acero inoxidable con 1,5 cm ³ de volumen intersticial
Detector de masa	Detector de infrarrojo de haz simple a 2920 cm ⁻¹
Temperatura de inyección	150 °C
Dispositivo de control de la temperatura	Horno de CG
Disolvente	1,2,4-triclorobenceno
Concentración	0,1 a 0,3 por ciento (%) (peso/peso)
Velocidad de enfriamiento 1	140 °C a 120 °C a -6,0 °C/min
Velocidad de enfriamiento 2	120 °C a 44,5 °C a -0,1 °C/min
Velocidad de enfriamiento 3	44,5 °C a 20 °C a -0,3 °C/min
Velocidad de calentamiento	20 °C a 140 °C a 1,8 °C/min
Velocidad de adquisición de datos	12/min

10 Los datos obtenidos a partir del análisis TREF o ATREF se expresan como una representación gráfica normalizada de fracción de peso del polímero en función de la temperatura de elución. El mecanismo de separación es análogo al de copolímeros de etileno, por lo que el contenido molar del componente cristizable (etileno) es el principal factor que determina la temperatura de elución. En el caso de copolímeros de propileno, el contenido molar de unidades de propileno isotáctico determina principalmente la temperatura de elución.

15 La curva TREF o ATREF de un copolímero de propileno/etileno homogéneo catalizado por metalloceno se caracteriza por un efecto de cola gradual a temperaturas de elución más bajas, comparado con la agudeza o pendiente de la curva a temperaturas de elución más altas. Un término estadístico que refleja este tipo de sesgo es la asimetría. El índice de asimetría, S_{ix} , determinado por la siguiente fórmula, puede emplearse como medida de esta asimetría.

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Máx})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Máx})^2}}$$

20 El valor $T_{máx}$ se define como la temperatura de la fracción de peso más grande que eluye entre 50 y 90 °C en la curva TREF. T_i y w_i son la temperatura de elución y la fracción de peso respectivamente de una fracción i -ésima arbitraria en la distribución TREF. Las distribuciones se normalizan (la suma de las w_i es igual al 100 por ciento) con respecto al área total de la curva que eluye por encima de 30 °C. Así, el índice refleja sólo las propiedades del polímero cristalizado, y se omite del cálculo cualquier influencia debida a polímero no cristalizado (polímero aún en solución a o por debajo de 30 °C).

25 Determinados polímeros según la invención que tienen un punto de fusión relativamente ancho en la curva DSC se caracterizan deseablemente por un índice de asimetría mayor de -1,6, más preferiblemente mayor de -1,2.

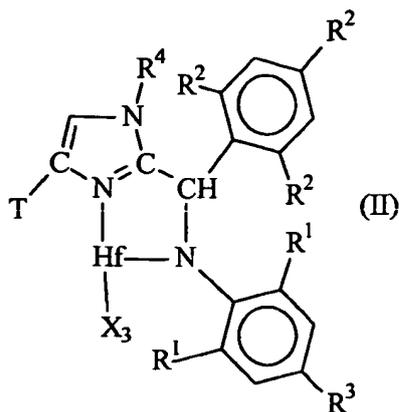
30 La tacticidad del polímero, el contenido de propileno, los regioerrores y otras propiedades se determinan por técnicas de RMN convencionales. Las tacticidades (mm) o (rr) se calculan en base a meso- o regio-triadas, y pueden expresarse como relaciones menores de 1 o como porcentajes. La isotacticidad del propileno al nivel de triada (mm) se determina a partir de las integrales de la triada mm (22,70-21,28 ppm), la triada mr (21,28-20,67 ppm) y la triada rr (20,67-19,74). La isotacticidad mm se determina dividiendo la intensidad de la triada mm por la suma de las triadas mm, mr y rr. Para interpolímeros que contienen etileno, la región mr se corrige restando la integral del pico 37,5-39 ppm. Para copolímeros con otros monómeros que producen picos en las regiones de las triadas mm, mw y rr, las integrales para estas regiones se corrigen de manera similar restando la intensidad del pico interferente usando

técnicas de RMN convencionales, una vez que los picos han sido identificados. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, por análisis de una serie de copolímeros de diversos niveles de incorporación de monómero, por asignaciones de la bibliografía, por etiquetado isotópico, o por otros medios que son conocidos en la técnica.

Realizaciones específicas

5 Las siguientes realizaciones específicas de la invención y combinaciones de las mismas son especialmente deseables, y se delinean en la presente memoria con el fin de proporcionar una descripción detallada para las reivindicaciones adjuntas.

1. Un complejo metálico, que corresponde a la fórmula:



10 en la que R¹ independientemente cada vez que aparece es un grupo alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria, preferiblemente cada R¹ es isopropilo;

R² independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₂, preferiblemente al menos un grupo orto-R² es metilo o alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria;

15 R³ es hidrógeno, halo o R¹;

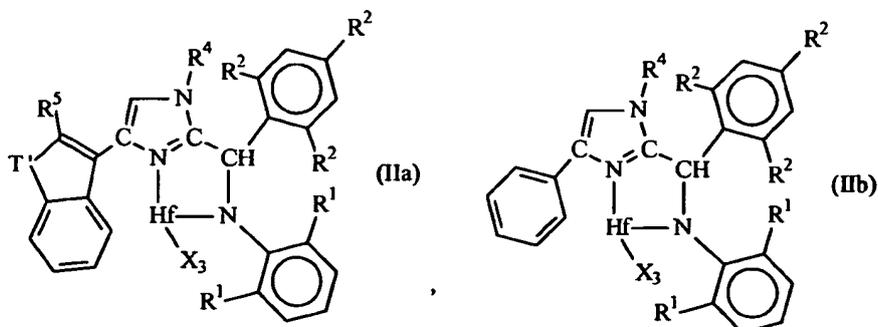
R⁴ es hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililmetilo de 1 a 20 carbonos; y

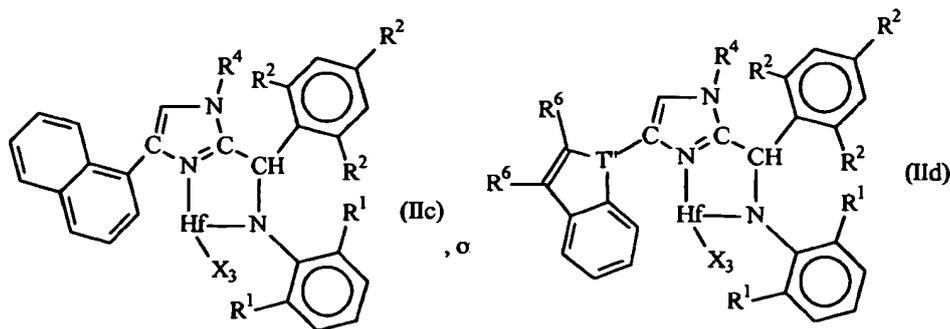
X independientemente cada vez que aparece es un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo C₄₋₂₀;

y

20 T es un grupo cicloalifático o aromático que contiene uno o más anillos.

2. Un complejo metálico según la realización 1, que corresponde a la fórmula:





en la que:

R¹ independientemente cada vez que aparece es un grupo alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria, más preferiblemente, cada R¹ es isopropilo;

- 5 R² independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₂, más preferiblemente al menos un grupo orto-R² es metilo o alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria;

R⁴ es metilo o isopropilo;

R⁵ es hidrógeno o alquilo C₁₋₆, lo más preferiblemente etilo;

- 10 R⁶ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo, o dos grupos R⁶ juntos forman un anillo aromático condensado, preferiblemente dos grupos R⁶ juntos son un sustituyente benzo-;

T' es oxígeno, azufre, o un grupo nitrógeno o fósforo sustituido con hidrocarbilo C₁₋₂₀,

T'' es nitrógeno o fósforo;

- 15 X es como se ha definido antes con respecto a la fórmula (I), y lo más preferiblemente X es n-butilo, n-octilo o n-dodecilo.

3. Un complejo metálico según la realización 2 que es:

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-butil)hafnio,

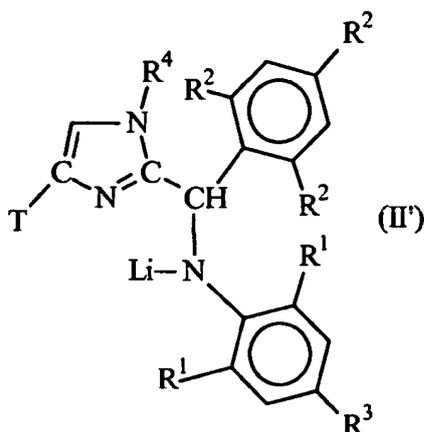
- 20 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-butil)hafnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-octil)hafnio, o

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-octil)hafnio.

- 25 4. Un complejo metálico según una cualquiera de las realizaciones 1-3 que contiene menos de 100 ppm de subproductos de sales de magnesio.

5. Un procedimiento para la preparación de un complejo de hafnio de un ligando heterocíclico orgánico según la realización 1 por combinación de HfCl₄ con un derivado litiado de un compuesto heterocíclico que corresponde a la fórmula:



en la que, T, R¹, R² y R³ son como se definen en la realización 1,

seguido de la reacción con un derivado de bromuro de magnesio o cloruro de magnesio de un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo que tiene de 4 a 20 carbonos, y la recuperación del producto de alquilación resultante, comprendiendo la mejora extraer el producto de alquilación de los subproductos de magnesio insolubles de la alquilación usando un líquido hidrocarbonado alifático o alicíclico y recuperar el complejo metálico.

6. El procedimiento de la realización 5 en el que el complejo de hafnio es

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-butil)hafnio,

10 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-butil)hafnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-octil)hafnio, o

15 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-octil)hafnio.

7. Un procedimiento de polimerización por adición en el que se ponen en contacto uno o más monómeros de olefina con una composición de catalizador en condiciones de polimerización, caracterizado por que la composición de catalizador comprende un complejo metálico según una cualquiera de las realizaciones 1-4 y un cocatalizador.

8. Un procedimiento según la realización 7 que es un procedimiento de polimerización en solución.

20 9. Un procedimiento según la realización 8 en el que se copolimerizan propileno y etileno, o se copolimerizan propileno, etileno, y uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etiliden-norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno y 1-buteno a una temperatura de 100 a 150 °C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una presión parcial de hidrógeno de 25 a 500 kPa.

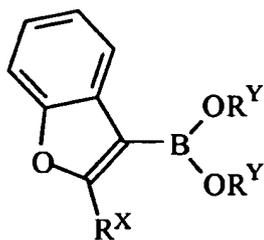
25 10. Un procedimiento para la bromación selectiva de un 2-(alquil C₁₋₄)-benzofurano para formar 3-bromo-2-alquilbenzofurano con alta pureza, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un 2-(alquil C₁₋₄)-benzofurano con menos de 1,2 equivalentes de bromo en un disolvente aprótico, polar, no halogenado a una temperatura mayor de -5 °C, y recuperar el producto de reacción bromado.

11. El procedimiento de la realización 10 llevado a cabo a una temperatura de 0 a 20 °C.

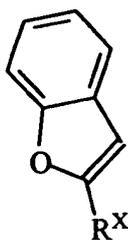
30 12. El procedimiento de la realización 10 en el que el disolvente comprende un alquiléster de un ácido carboxílico alifático o aromático que tiene un total de hasta 12 carbonos.

13. El procedimiento de la realización 12 en el que el disolvente es acetato de etilo.

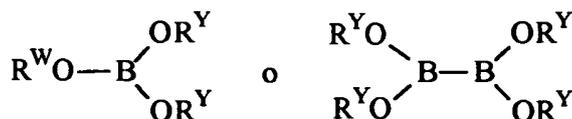
14. Un procedimiento para preparar un éster borato de benzofuran-3-ilo 2-sustituido estable que corresponde a la fórmula:



comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto 3-bromo-2-sustituido-benzofurano que corresponde a la fórmula:



- 5 con un alquil-litio C_{1-4} a una temperatura menor de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar 3-litio-2-sustituido-benzofurano, poner en contacto el 3-litio-2-sustituido-benzofurano a una temperatura menor de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un éster borato que corresponde a la fórmula:



y recuperar el éster borato producto resultante,

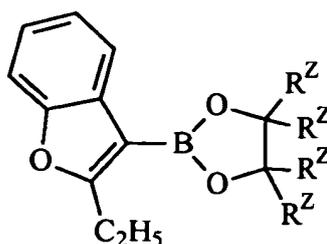
- 10 en la que,

R^W es alquilo C_{1-4} ;

R^X es hidrocarbilo o halohidrocarbilo C_{1-10} ; y

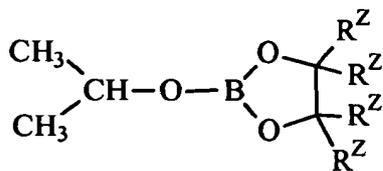
R^Y independientemente cada vez que aparece es hidrocarbilo, halohidrocarbilo o trialquilsililhidrocarbilo C_{1-10} o 2 grupos R^Y juntos son un hidrocarbilenos divalente de hasta 20 carbonos.

- 15 15. El procedimiento de la realización 14 en el que el éster boronato cíclico de isopropilo es pinacolato boronato de isopropilo.
16. El procedimiento de la realización 14 en el que el alquil-litio es t-butil-litio, s-butil-litio o n-butil-litio.
17. El procedimiento de la realización 15 en el que el pinacolato boronato de isopropilo se añade a una solución en dietil éter del 3-bromo-2-etilbenzofurano metalado a una temperatura de -75 a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 20 18. Un procedimiento según la realización 14 para preparar un éster boronato cíclico de 2-etilbenzofuran-3-ilo que corresponde a la fórmula:



que comprende poner en contacto 3-bromo-2-etilbenzofurano con n-butil-litio a una temperatura menor de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar 3-litio-2-etilbenzofurano, poner en contacto el 3-litio-2-etilbenzofurano a una temperatura menor de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ con

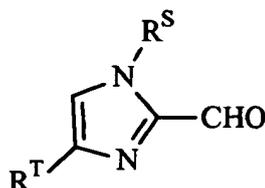
un éster boronato cíclico de isopropilo que corresponde a la fórmula:



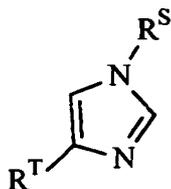
en la que R^Z independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o alquilo C_{1-4} , y recuperar el éster boronato cíclico resultante.

- 5 19. El procedimiento de la realización 18 en el que el éster boronato cíclico de 2-etilbenzofuran-3-ilo se recupera por extracción con acetato de etilo.

20. Un procedimiento para preparar un 2-formilimidazol que corresponde a la fórmula:



- 10 que comprende poner en contacto cantidades aproximadamente equimolares de un imidazol que corresponde a la fórmula:



- 15 con una di(alquilo C_{1-4})amida de litio a una temperatura menor de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente menor de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo más preferiblemente menor de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar el derivado 2-litiado, separar el producto resultante y poner en contacto el mismo en cantidad aproximadamente equimolar con dimetilformamida a una temperatura menor de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ y recuperar el producto resultante, en la que,

R^S es alquilo C_{1-4} ; y

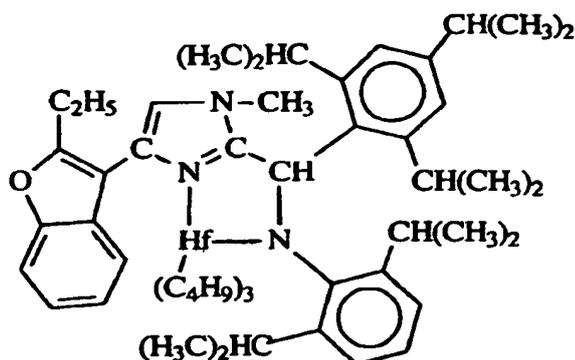
R^T es halo o alquilo C_{1-4} .

21. El procedimiento de la realización 20 en el que R^S es metilo, R^T es bromo, y la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico que comprende un éter alifático a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

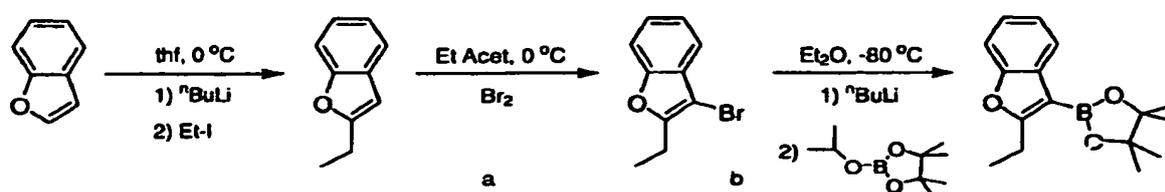
20 EJEMPLOS

- La invención se ilustra con detalle por los siguientes ejemplos que no se considerarán como limitantes de la presente invención. El experto en la técnica apreciará que la invención descrita en la presente memoria puede llevarse a la práctica en ausencia de cualquier componente que no se haya descrito de forma específica. El término "durante la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16 a 18 horas, el término "temperatura ambiente", se refiere a temperaturas de $20\text{-}25\text{ }^{\circ}\text{C}$, y el término "mezcla de alcanos" se refiere a una mezcla obtenida de forma comercial de compuestos hidrocarbonados alifáticos C_{6-9} disponible bajo la designación comercial Isopar E[®], de Exxon Mobil Chemicals, Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto en la presente invención no se adapte a la presentación estructural del mismo, la representación estructural predomina. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de investigación se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de manipulación en cabina con guantes. Todos los disolventes usados fueron de calidad HPLC y se secaron antes de su uso.

Ejemplo 1 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3,4-diil- κ -C⁴)-2-(N'-metil)imidazol-2-il]metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-butil)hafnio



Se usa el siguiente esquema para preparar 3-pinacolato boronato-2-etilbenzofurano:



5 a) A un matraz de 250 ml equipado con agitación magnética se añaden 100 ml de dietil éter y 2-etilbenzofurano (20,00 g, 136,8 mmol). El matraz de reacción se enfría hasta 0 °C y se añade bromo (8,40 ml, 164,2 mmol) a un embudo de adición que contiene 50 ml de acetato de etilo. La mezcla se añade gota a gota al reactor mientras se mantiene la temperatura a 0 °C. Se aclara el embudo de adición con otros 20 ml de acetato de etilo. La mezcla resultante se agita durante 2 horas y la temperatura se mantiene a 0 °C. La reacción se inactiva con 50 ml de agua. El contenido del reactor se transfiere a continuación a un embudo de separación de 1 l y se aclara con 2x50 ml de agua. Las fases orgánicas se reúnen y aclaran con 200 ml de una solución saturada de tiosulfato de sodio. Se separan las fases, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ dando una solución color ámbar. El disolvente se elimina a vacío dando el producto, 3-bromo-2-etilbenzofurano, como un líquido amarillo pálido que se usa sin purificación posterior (rendimiento: 27,1 g, 88 por ciento).

15 b) A un matraz de 500 ml equipado con agitación magnética se añaden 200 ml de dietil éter y 3-bromo-2-etilbenzofurano (50,0 g, 223 mmol). El matraz de reacción se purga con nitrógeno y a continuación se enfría hasta -78 °C. Se añade seguidamente nBuLi (146 ml, 234 mmol) gota a gota mediante un embudo de adición. La reacción se mantiene a -78 °C durante toda la adición de nBuLi y luego se agita durante 1 hora. Se añade entonces pinacolato borónico (45,8 g, 245 mmol) al embudo de adición y se añade gota a gota a la mezcla de reacción. La mezcla se agita a -78 °C durante 1,5 horas. Se retira entonces el baño de enfriamiento y la mezcla se deja calentar de forma gradual hasta temperatura ambiente. La reacción se inactiva con 200 ml de agua. Se transfiere entonces el contenido del reactor a un embudo de adición de 1 l y se extrae con 4x50 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas se reúnen y el disolvente se elimina a vacío. El producto se vuelve a disolver en cloruro de metileno y se extrae con solución acuosa de NaOH para eliminar los subproductos fenólicos. A continuación, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ dando una solución amarilla. El disolvente se elimina a vacío dando 50,06 g de 3-pinacolato boronato-2-etilbenzofurano como un líquido amarillo pálido (rendimiento: 82,2 por ciento, pureza por CG/EM: 96 por ciento).

30 c) A un matraz de tres bocas de 500 ml purgado con N₂ equipado con una barra agitadora se añaden 200 ml de dietil éter seco y 4-bromo-N-metilimidazol (50,0 g, 311 mmol). Se enfría seguidamente el matraz hasta -10 °C con un baño de acetona/hielo. Se añade entonces una solución 2,0 M en heptano/THF/etilbenceno de diisopropilamida de litio (171 ml, 342 mmol) mediante una jeringa, manteniendo la temperatura de reacción a, o por debajo de 0 °C. Después de 1 hora, se añade dimetilformamida (DMF) (36,1 ml, 466 mmol) gota a gota durante 5 minutos. La mezcla de reacción se deja agitar durante 45 minutos a, o por debajo de 5 °C y seguidamente se inactiva con una solución acuosa saturada de ácido cítrico. La mezcla resultante se agita intensamente hasta que se separan las dos fases. La fase orgánica se recupera y se lava (3x200 ml) con agua. El disolvente se elimina a vacío dando el producto deseado, 2-formil-4-bromo-(1)N-metilimidazol, como un sólido cristalino pardo (rendimiento: 55,7 g, 95 por ciento, 86 por ciento pureza por CG). Puede conseguirse una purificación adicional por elución a través de alúmina usando cloruro de metileno como disolvente.

40 d) Se añaden 3-pinacolato boronato-2-etilbenzofurano (61,6 g, 226 mmol), Na₂CO₃ (40,0 g, 378 mmol) y 2-formil-4-bromo-(1)N-metilimidazol (28,4 g, 151 mmol) a un matraz de 3 litros equipado con agitación mecánica que contiene una solución de agua desgasificada (600 ml) y dimetil éter (600 ml). En el interior de una cabina de manipulación con guantes, se disuelven 1,41 g de tetraquitrifenil-fosfina-paladio (0) en 40 ml de tolueno anhidro

desgasificado. Se retira la solución de Pd en tolueno de la cabina de manipulación con guantes y se carga en el reactor mediante jeringa bajo una capa de N₂. La solución bifásica se agita intensamente y se calienta hasta 73 °C durante 14 horas. Al enfriarse hasta temperatura ambiente, se separa la fase orgánica. La fase acuosa se lava dos veces con 150 ml de acetato de etilo. Todas las fases orgánicas se reúnen y el disolvente se eliminan a vacío dando un aceite. La recristalización en hexano da el producto, 4-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-formil-(1)N-metilimidazol, como un sólido pardo (rendimiento: 25,6 g, 66,8 por ciento).

e) Se carga un matraz de fondo redondo de una boca de 250 ml con una solución (59,9 g, 236 mmol) de 4-(2-etilbenzofuran)-2-formil-(1)-N-metilimidazol y 2,6-diisopropilfenilamina (41,8 g, 236 mmol) en 50 ml de tolueno anhidro. Se añade al matraz de reacción una cantidad catalítica (10 mg) de ácido p-toluenosulfónico. El reactor está equipado con una trampa de Dean Stark con un condensador y una pared con termopar. La mezcla se calienta hasta 110 °C bajo N₂ durante 12 horas. El disolvente se elimina a continuación a vacío dando 103 g del producto, 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-3(2-etilbenzofurano)-(1)N-metilimidazol, como un sólido pardo. Este material se seca bajo alto vacío, se aclara con hexano y luego se recristaliza en hexano (rendimiento: 68 g, 69,7 por ciento).

RMN de ¹H (CDCl₃) δ 1,2 (d, 12 H), 1,5 (t, 3H), 3,0 (septuplete, 2 H), 3,15 (q, 2H) 4,2 (s, 3H), 7,2 (m, 3 H), 7,35 (m, 2H), 7,6 (d, 2H), 7,85 (d, 2H).

CG/EM 413 (M+), 398, 370, 227, 211, 186, 170, 155, 144, 128, 115, 103.

f) Se carga un matraz de 3 bocas de 2 litros, equipado con un agitador magnético y pulverizador de N₂, con 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-(2-etilbenzofurano)-(1)-N-metilimidazol (122 g, 296 mmol) y 700 ml de tolueno desgasificado anhidro. La solución se enfría hasta -40 °C después de lo cual, se disuelve una solución de 2,4,6-trisopropilfenil-litio (127 g, 606 mmol) en dietil éter, gota a gota durante 30 minutos. La solución se calienta seguidamente hasta temperatura ambiente durante 1 hora y se deja agitar a temperatura ambiente durante otra 1 hora más. La reacción se inactiva a continuación con 300 ml de agua y 50 ml de cloruro de amonio. La fase orgánica se separa y se lava tres veces con alícuotas de 100 ml de agua. Se reúnen todas las fases orgánicas y se elimina el disolvente a vacío proporcionando 200 g de un sólido bruto. Las impurezas sólidas se precipitan en hexanos y se separan por filtración. Las aguas madres se vuelven a concentrar y el material se recristaliza en hexanos dando 82,0 g del producto, 2-(1)N-metilimidazolmetanamina, N-[2,6-bis(1-isopropil)fenil]-α-[2,4,6-(trisopropil)fenil] 4-3(2-etilbenzofurano), como un sólido amarillo pálido. La separación cromatográfica da otros 7,0 g de producto (rendimiento: 89,0 g, 48,7 por ciento).

RMN de ¹H (CDCl₃) δ 0,5 (s ancho, 3 H), 0,7 (s ancho, 3H), 0,95 (d, 6H), 1,25 (d, 6H). 1,3-1,4 (m, 12H)) 1,6 (t, 3H), 2,75 (septuplete, 1 H), 2,9 (septuplete, 1 H), 3,0 (s, 3H), 3,1 (septuplete, 2H), 3,25 (septuplete, 1H), 3,35 (q, 2H), 3,8 (s ancho, 1H), 5,1 (s, 1H), 5,7 (s, 1H), 6,9 (s, 1H), 6,95-7,1 (m, 3H), 7,2 (m, 2H), 7,45 (dd, 2H), 7,75 (dd, 2H) ppm.

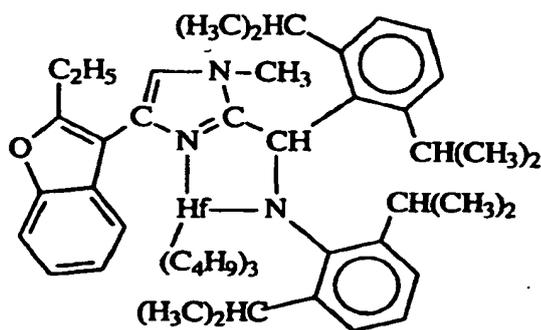
CG/EM 617 (M+), 442,425. 399, 281, 227, 162, 120.

g) Se carga en un matraz de vidrio 2-(1)N-metilimidazolmetanamina, N-[2,6-bis(1-isopropil)fenil]-α-[2,4,6-(trisopropil)fenil]4-3(2-etil-benzofurano) (0,81 mmol disuelto en 20 ml de tolueno). A esta solución se añaden 0,81 mmol de n-BuLi (solución 2,50 M en hexanos) mediante una jeringa. Esta solución se agita durante 30 minutos y el tolueno se elimina usando un sistema de vacío unido a la caja de manipulación con guantes. Se añade hexano y se elimina a vacío, se añade de nuevo y la suspensión resultante se filtra dando la sal de litio como un sólido blanco (0,20 g, 0,32 mmol; 40 por ciento). Se carga entonces un tarro de vidrio con el sólido blanco disuelto en 30 ml de tolueno. A esta solución se añaden 0,32 mmol de HfCl₄ sólido. Se tapa el matraz con un condensador de reflujo refrigerado con aire y la mezcla se calienta a reflujo durante aproximadamente 4 horas. Después de enfriar, se añaden 1,12 mmol de BuMgCl (3,5 equivalentes, solución 2,0 M en dietil éter) mediante jeringa y la mezcla resultante se agita durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente se elimina de la mezcla de reacción a vacío. Se añade tolueno (30 ml) al residuo y la mezcla se filtra, y el residuo se lava con más tolueno (30 ml). El disolvente se elimina a vacío de las soluciones de tolueno reunidas y se añade hexano y luego se elimina a vacío. Este procedimiento se repite una vez más dando el producto trialquilado, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamino (2-)-κN¹, κN²]tri(n-butyl)hafnio como un sólido vítreo blanco. La solubilidad del complejo en metilciclohexano medida a 20 °C es mayor de 5 por ciento.

RMN de ¹H (C₆D₆) δ 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H), 7,42 (d, J = 8 Hz, 1H), 7,25-7,00 (multipletes, 6H), 6,93 (d, J = 2 Hz, 1H), 6,22 (s, 1H), 5,84 (s, 1H), 3,95 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,71 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,60 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,89 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,85 (q, J = 8 Hz, 2H), 2,72 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,32 (s, 3H), 2,0-0,8 (multipletes, protones de la cadena alquilo), 1,55 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,54 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,41 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,40 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,18 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,17 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,05 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,90 (t, J = 7 Hz, 9H), 0,76 (t, J = 7 Hz, 3H), 0,72 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,52 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,20, (d, J = 7 Hz, 3H).

El complejo metálico puede convertirse en el derivado de dibutilo orto-metilado calentando en solución de tolueno a 50 °C durante la noche.

Ejemplo 2 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il-κC⁴)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamino (2-)-κN¹, κN²]tri(n-butyl)hafnio



Se repiten sustancialmente las condiciones de reacción del Ejemplo 1 salvo que en la etapa f) se sustituye 2,4,6-triisopropilfenil-litio por 2,6-diisopropilfenil-litio. Más en particular, se carga un matraz de vidrio con 0,78 mmol de 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-(2-etilbenzofuran)-(1)N-metilimidazol disuelto en 20 ml de tolueno. Esta solución se enfría hasta -35 °C. A esta solución se añaden 0,78 mmol de *n*-BuLi (solución 2,5 M en hexanos) mediante jeringa e inmediatamente después de la adición se elimina el tolueno a vacío. Se añade hexano y se elimina a vacío, luego se añade de nuevo y la suspensión resultante se filtra dando 0,21 g, 0,35 mmol; 44 por ciento, de la sal de litio del ligando libre como un sólido blanco. El sólido se coloca en un matraz de vidrio y se disuelve en 30 ml de tolueno. A esta solución se añaden 0,35 mmol de HfCl₄ sólido. Se ajusta el matraz a un condensador de reflujo refrigerado por aire y la mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas. Después de enfriar, se añaden mediante una jeringa 1,23 mmol de BuMgCl (3,5 equivalentes, solución 2,0 M en dietil éter) y la solución resultante se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente (tolueno y dietil éter) de la mezcla de reacción a vacío. Se añade hexano (30 ml) al residuo, luego se separa por filtración y los sólidos se lavan de nuevo con más hexano (30 ml). El sólido vítreo blanco producto se recupera de los extractos de hexano reunidos y se convierte en el derivado de dibutilo calentando en solución de benceno a 50 °C durante la noche.

La solubilidad del complejo en metilciclohexano medida a 20 °C es mayor de 5 por ciento.

RMN de ¹H (C₆D₆): δ 7,61 (d, J = 8 Hz, 1H), 7,43 (d, J = 8 Hz, 1H), 7,25-7,05 (multipletes, 7H), 6,94 (dd, J = 2, 7 Hz, 1H), 6,22 (s, 1H), 5,84 (s, 1H), 3,96 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,75 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,59 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,86 (multipletes, 3H), 2,26 (s, 3H), 2,0-1,15 (multipletes, protones metileno de la cadena alquilo), 1,55 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,51 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,41 (t, J = 7 Hz, 3H), 1,02 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,91 (t, J = 7 Hz, 9H), 0,75 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,72 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,71 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,52 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,27 (d, J = 7 Hz, 3H).

El complejo metálico puede convertirse en el derivado de dibutilo orto-metalado calentando en solución de tolueno a 50 °C durante la noche.

Homopolimerizaciones de propileno en un reactor discontinuo

Se llevan a cabo polimerizaciones en un reactor discontinuo en solución tipo autoclave de acero inoxidable de 1,8 litros con camisa, agitado y controlado por ordenador. El fondo del reactor está conectado a una válvula de descarga de fondo de orificio grande, que vacía el contenido del reactor en un recipiente de acero inoxidable de 6 litros. El recipiente se purga a un depósito de purga de 113,56 litros, siendo purgados tanto el recipiente como el depósito con nitrógeno. Todos los productos químicos usados para la polimerización o preparación del catalizador se hacen pasar a través de columnas de purificación, para separar cualquier impureza. El propileno y los disolventes se hacen pasar a través de 2 columnas, conteniendo la primera alúmina, conteniendo la segunda reaccionante de purificación (Q5™ disponible de Englehardt Corporation). Los gases nitrógeno e hidrógeno se hacen pasar a través de una única columna que contiene reaccionante Q5™.

El autoclave se enfría hasta 50 °C antes de cargarse con 667 mg de mezcla de alcanos, hidrógeno (usando un depósito de inyección de 50 ml calibrado y una presión diferencial en el depósito de inyección de 0,41 MPa), seguido de 286 g de propileno usando un medidor de flujo de micromovimiento. El reactor se lleva entonces hasta 90 °C antes de la composición de catalizador.

El complejo metálico (catalizador) se emplea como una solución 0,20 mM en tolueno (ejecución 1), como 75,0 mg disuelto en 675 mg de metilciclohexano (ejecución 2) o como 75,0 mg disuelto en una mezcla de 659 mg de metilciclonexano y 19,0 ml de una solución 1,00 M en hexano de trietilaluminio (ejecución 3). Las soluciones de complejo metálico y soluciones en tolueno de activador y componente terciario se manipulan en una cabina de manipulación con guantes inerte, se mezclan entre sí en un vial, se extraen en una jeringa y se transfieren a presión al depósito de inyección de catalizador. Esto va seguido de 3 aclarados de tolueno, de 5 ml cada uno. El cocatalizador usado es un borato de alquilamonio de cadena larga de estequiometría aproximadamente igual a tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildi(ocadecil)amonio (MDB). El componente terciario usado es metilalumoxano modificado con tri(*i*-propil)aluminio (PMAO-IP™, disponible de Akzo Nobel, Inc.) en una relación molar (complejo metálico:cocatalizador:componente terciario) de 1:1,2:30. El depósito de inyección se presuriza con N₂ hasta 0,6 MPa por encima de la presión del reactor y el contenido se inyecta rápidamente en el reactor. Tanto la exotermia de

reacción como la caída de presión se monitorizan durante todo el tiempo de ejecución de la reacción.

- 5 Después de 10 minutos de polimerización, se detiene el agitador, se aumenta la presión del reactor hasta 3,4 MPa con N₂, y se abre la válvula del fondo para vaciar el contenido del reactor en el recipiente de recogida. El contenido del reactor se vierte en bandejas y se coloca en una campana de laboratorio donde se evapora el disolvente durante la noche. Las bandejas se transfieren a continuación a un horno de vacío, en el que se calientan hasta 145 °C bajo vacío para eliminar todo el disolvente restante. Después de enfriar las bandejas hasta temperatura ambiente, los polímeros se cuantifican y analizan. Los resultados están contenidos en la Tabla I, y demuestran una mayor actividad (mayor aumento en la temperatura) y preparación de productos poliméricos de peso molecular mucho más alto usando el complejo metálico de la presente invención.

Ejecución	Cat. (μm)	ΔT °C	ΔPresión kPa	Rendimiento g	Eficiencia kg polimero/g Hf	Tm °C	Mw	Mw/Mn
A*	A ¹ (1)	0,98	125	14,2	80	152,3	363,000	3,33
1	Ej. 1 (0,7)**	5,91	313	26,6	213	152,3	606,000	3,93
2	Ej. 2 (0,7)**	7,39	380	42,1	659	153,4	648,000	1,69

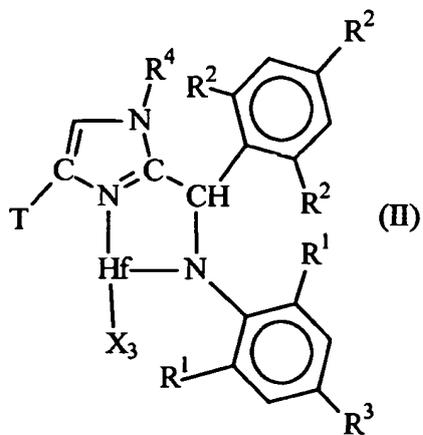
* comparativo, no es un ejemplo de la invención

¹: [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalenodiiil-κ-C²)-2-piridinmetanaminato (2-)-κN¹, κN²]dimetilhafnio

** puede producirse cierta orto-metalación *in situ*

REIVINDICACIONES

1. Un complejo metálico, que corresponde a la fórmula:



en la que

5 R¹ independientemente cada vez que aparece es un grupo alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria;

R² independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₂;

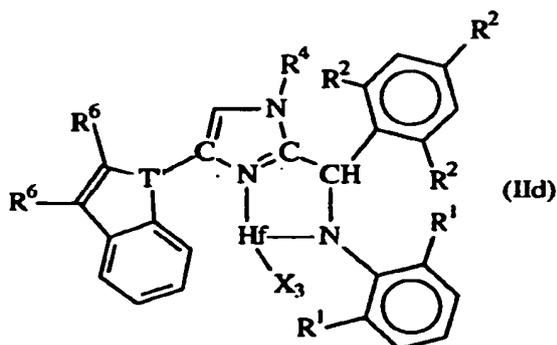
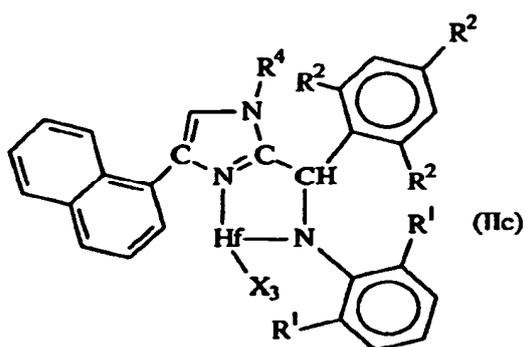
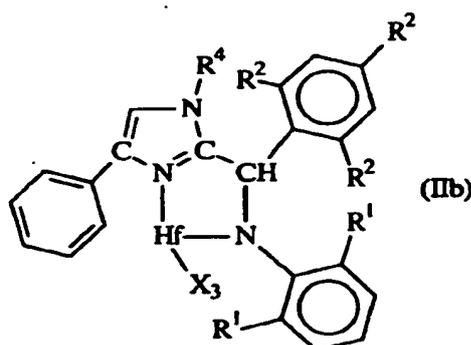
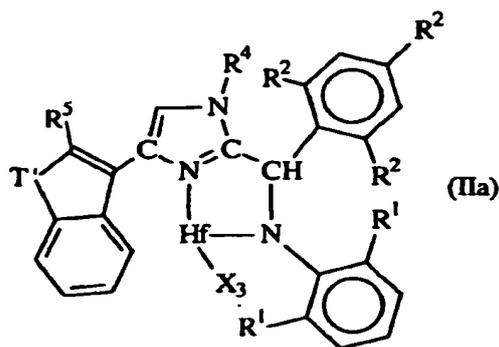
R³ es hidrógeno, halo o R¹;

R⁴ es hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililmetilo de 1 a 20 carbonos;

10 X independientemente cada vez que aparece es un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo C₄₋₂₀; Y

T es un grupo cicloalifático o aromático que contiene uno o más anillos.

2. Un complejo metálico según la reivindicación 1, que corresponde a la fórmula:



en la que:

R¹ independientemente cada vez que aparece es un grupo alquilo C₃₋₁₂ en el que el carbono unido al anillo fenilo está sustituido de forma secundaria o terciaria;

5 R² independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₂;

R⁴ es metilo o isopropilo;

R⁵ es hidrógeno o alquilo C₁₋₆;

R⁶ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo, o dos grupos R⁶ juntos forman un anillo aromático condensado;

T' es oxígeno, azufre, o un grupo nitrógeno o fósforo sustituido con hidrocarbilo C₁₋₂₀,

10 T'' es nitrógeno o fósforo;

X es como se ha definido antes con respecto a la fórmula (I).

3. Un complejo metálico según la reivindicación 2 que es:

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-butil)hafnio,

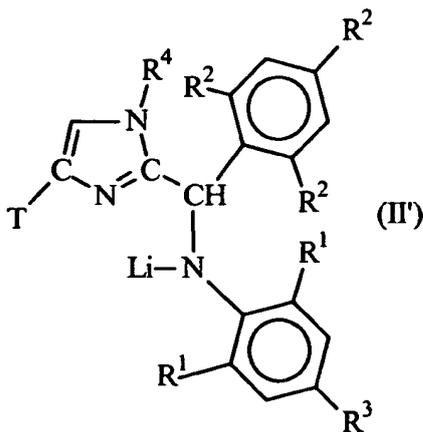
15 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-butil)hafnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-octil)hafnio, o

20 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-octil)hafnio.

4. Un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que contiene menos de 100 ppm de subproductos de sales de aluminio.

5. Un procedimiento para la preparación de un complejo de hafnio de un ligando heterocíclico orgánico según la reivindicación 1 por combinación de HfCl₄ con un derivado litiado de un compuesto heterocíclico que corresponde a la fórmula:



en la que T, R¹, R² and R³ son como se definen en la reivindicación 1,

30 seguido de la reacción con un derivado de bromuro de magnesio o cloruro de magnesio de un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo que tiene de 4 a 20 carbonos, y recuperación del producto de alquilación resultante, donde el producto de alquilación se extrae de los subproductos de magnesio insolubles de la alquilación usando un líquido hidrocarbonado alifático o alicíclico y recuperar el complejo metálico.

6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el complejo de hafnio es

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato

(2-)-κN¹, κN²]tri(n-butyl)hafnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-butil)hafnio,

5 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-octil)hafnio o

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(n-octil)hafnio.

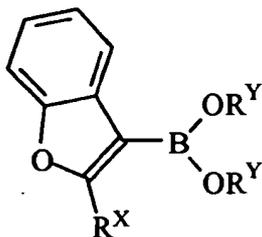
7. Un procedimiento de polimerización por adición en el que uno o más monómeros olefínicos se ponen en contacto con una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización, caracterizado por que la composición de catalizador comprende un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un cocatalizador.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7 que es un procedimiento de polimerización en solución.

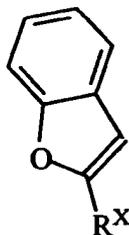
9. Un procedimiento según la reivindicación 8 en el que se copolimerizan propileno y etileno, o se copolimerizan propileno, etileno y uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etiliden-norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno y 1-buteno a una temperatura de 100 a 150 °C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una presión parcial de hidrógeno de 25 a 500 kPa.

10. Un procedimiento para la bromación selectiva de un 2-(alquil C₁₋₄)-benzofurano para formar 3-bromo-2-alquilbenzofurano con alta pureza, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un 2-(alquil C₁₋₄)-benzofurano con menos de 1,2 equivalentes de bromo en un disolvente aprótico, polar, no halogenado a una temperatura mayor de -5 °C, y recuperar el producto de reacción bromado.

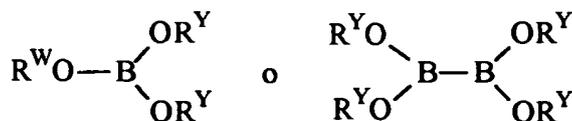
20 11. Un procedimiento para preparar un éster borato de benzofuran-3-ilo 2-sustituido estable que corresponde a la fórmula:



comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto 3-bromo-2-sustituido-benzofurano que corresponde a la fórmula



25 con un alquil-litio C₁₋₄ a una temperatura menor de -60 °C para formar 3-litio-2-sustituido-benzofurano, poner en contacto el 3-litio-2-sustituido-benzofurano a una temperatura menor de -60 °C con un éster borato que corresponde a la fórmula:



30 y recuperar el éster borato producto resultante,

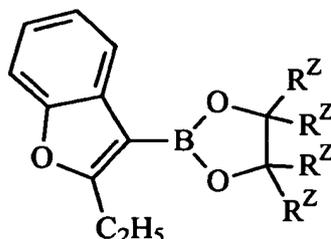
en la que,

R^W es alquilo C₁₋₄;

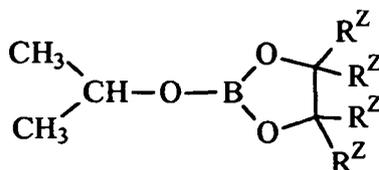
R^X es hidrocarbilo o halohidrocarbilo C_{1-10} ; y

R^Y independientemente cada vez que aparece es hidrocarbilo, halohidrocarbilo o trialquilsililhidrocarbilo C_{1-10} o 2 grupos R^Y juntos son un hidrocarbilenos divalente de hasta 20 carbonos.

- 5 12. Un procedimiento según la reivindicación 11 para preparar un éster boronato cíclico de 2-etilbenzofuran-3-ilo que corresponde a la fórmula:

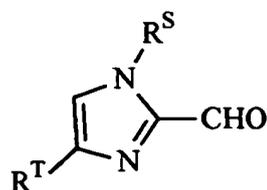


que comprende poner en contacto 3-bromo-2-etilbenzofurano con n-butil-litio a una temperatura menor de $-75\text{ }^\circ\text{C}$ para formar 3-litio-2-etilbenzofurano, poner en contacto el 3-litio-2-etilbenzofurano a una temperatura menor de $-75\text{ }^\circ\text{C}$ con un éster boronato cíclico de isopropilo que corresponde a la fórmula:

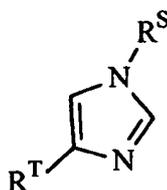


- 10 en la que R^Z independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o alquilo C_{1-4} , y recuperar el éster boronato cíclico resultante.

13. Un procedimiento para preparar un 2-formilimidazol que corresponde a la fórmula:



- 15 que comprende poner en contacto cantidades aproximadamente equimolares de un imidazol que corresponde a la fórmula:



- 20 con una di(alquilo C_{1-4})amida de litio a una temperatura menor de $10\text{ }^\circ\text{C}$ para formar el derivado 2-litiado, separar el producto resultante y poner en contacto el mismo en cantidad aproximadamente equimolar con dimetilformamida a una temperatura menor de $-75\text{ }^\circ\text{C}$ y recuperar el producto resultante, donde,

R^S es alquilo C_{1-4} ; y

R^T es halo o alquilo C_{1-4} .

- 25 14. El procedimiento de la reivindicación 13 en la que R^S es metilo, R^T es bromo, y la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico que comprende un éter alifático a $-80\text{ }^\circ\text{C}$.