

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 047**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2007 E 07776328 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2018390**

54 Título: **Complejos de hafnio orto-metalados de ligandos de imidazol**

30 Prioridad:

05.05.2006 US 798068 P

19.09.2006 US 845624 P

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

06.05.2016

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

BOONE, HAROLD W.;

COALTER, JOSEPH N., III;

FRAZIER, KEVIN A.;

IVERSON, CARL N.;

MUNRO, IAN M.;

PEIL, KEVIN P. y

VOSEJPKA, PAUL C.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 569 047 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 orto-metalados de ligandos de imidazol

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a ciertos 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 para polimerización por coordinación, en especial una composición de catalizador soportado.

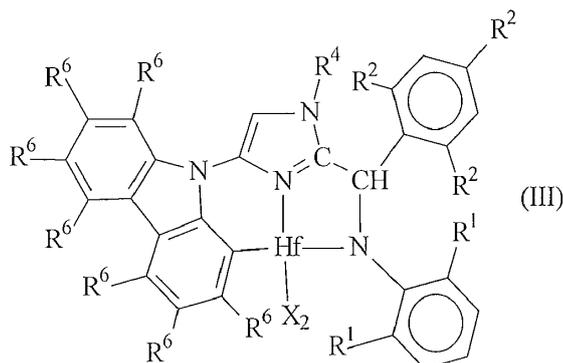
10 Los avances en la polimerización y en la catálisis han dado como resultado la capacidad para producir muchos nuevos polímeros que tienen propiedades físicas y químicas mejoradas útiles en una amplia diversidad de productos y aplicaciones superiores. Con el desarrollo de nuevos catalizadores, la elección del tipo de polimerización (en solución, en suspensión, a alta presión o en fase gaseosa) para producir un polímero particular se ha ampliado enormemente. Además, los avances en la tecnología de polimerización han proporcionado procedimientos más eficaces, altamente productivos y económicamente mejorados. Recientemente, se han publicado nuevas descripciones relacionadas con complejos metálicos basados en ligandos donadores de heteroarilo polivalentes con metal en el centro. Entre estos están los documentos USP 6.103.657, USP 6.320.005, USP 6.653.417, USP 6.637.660, USP 6.906.160, USP 6.919.407, USP 6.927.256, USP 6.953.764, US-A-2002/0142912, US-A-2004/0220050, US-A-2004/0005984, EP-A-874.005, EP-A-791.609, WO 2000/20377, WO 2001/30860, WO 2001/46201, WO 2002/ 24331, WO 2002/38628, WO 2003/040195, WO 2004/94487, WO 2006/20624 y WO 2006/36748.

20 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, es conocido que los complejos de metales del Grupo 4 basados en ligandos donadores que poseen una arquitectura de ligando ortometalado que, por lo general poseen propiedades catalíticas superiores, requieren temperaturas elevadas para formarse. Debido a esto, los procedimientos típicos de polimerización de olefinas que emplean complejos metálicos soportados operan a temperaturas de reacción moderadas o bajas (por lo general menores que 100°C) con el fin de evitar la aglomeración o disolución de partículas poliméricas, la formación del producto de reacción ortometalado preferido a partir de un precursor de complejo metálico de trihidrocarbilo sustituido, se produce de forma lenta o no se produce en absoluto. De forma alternativa, se cree, sin pretender quedar vinculado por dicha creencia, que la formación de los complejos metálicos ortometalados en presencia de un soporte, en especial un soporte de sílice, a partir de los precursores anteriores, parece estar inhibida y es poco probable que ocurra por deposición del precursor sobre el soporte preformado. Por esta u otra razón hasta el momento desconocida, se ha descubierto ahora que se preparan catalizadores soportados mejorados empleando el presente complejo metálico ortometalado y depositando este compuesto sobre el soporte, con o sin la presencia adicional de un cocatalizador o cocatalizador soportado.

35 Así, sería ventajoso proporcionar una composición de catalizador para la polimerización de monómeros de olefina que emplee complejos metálicos específicos basados en ligandos donadores que sean capaces de operar a altas temperaturas y eficiencias y que tengan eficiencias de producción mejoradas en presencia de un material soporte. Además, sería ventajoso proporcionar un procedimiento de polimerización en suspensión o en fase gaseosa para preparar polímeros tácticos, en especial homopolímeros y copolímeros isotácticos que comprenden propileno y/o una olefina C4-20 y opcionalmente etileno, que sea capaz de producir polímeros con mayor eficiencia usando una composición de catalizador soportado.

Sumario de la invención

45 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un complejo de hafnio de un ligando orgánico heterocíclico para su uso como un componente de catalizador de una composición de catalizador de polimerización por adición, correspondiendo dicho complejo a la fórmula:



R¹ independientemente cada vez que aparece es isopropilo;

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

R⁴ es alquilo C₁₋₄;

R⁶ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo; y

5 X cada vez que aparece es metilo.

Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención se proporciona una composición de catalizador que comprende uno o más de los complejos anteriores, y un cocatalizador activador capaz de convertir dicho complejo metálico en un catalizador soportado activo para polimerización por adición. Componentes adicionales de dicha composición de catalizador pueden incluir 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. Composiciones de catalizador especialmente preferidas incluyen un soporte inerte tal como un material orgánico o inorgánico en forma de partículas.

Además, la presente invención proporciona 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 la composición de catalizador anterior, incluyendo las realizaciones preferidas y más preferidas de la misma, para formar un polímero de alto peso molecular. Procedimientos preferidos de polimerización son polimerizaciones en suspensión o en fase gaseosa, más preferiblemente, procedimientos 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. De forma deseable, los procedimientos pueden operar a altas eficiencias de catalizador para preparar polímeros que tengan propiedades físicas deseables.

De forma muy deseable, la presente invención proporciona un procedimiento en el que uno o más monómeros polimerizables por adición se polimerizan, en especial bajo condiciones de polimerización en suspensión o en fase gaseosa en presencia de las anteriores composiciones de catalizador para formar un polímero táctico de alto peso molecular, en especial un polímero que es isotáctico o altamente isotáctico, con eficiencia de operación mejorada.

Los complejos metálicos y catalizadores de la invención pueden usarse solos o combinados con otros complejos metálicos o composiciones de catalizador y los procedimientos de polimerización pueden usarse en serie o en paralelo con uno o más otros procedimientos de polimerización. 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 tipo Ziegler-Natta convencionales así como compuestos de metales de transición con enlace π tales como catalizadores de tipo metaloceno, complejos de geometría restringida u otros complejos metálicos de transición, incluyendo otros complejos de ligandos donadores.

Los complejos metálicos de la invención se prefieren para su uso como componentes de catalizadores de polimerización de olefinas soportados, en particular para su uso en procedimientos de polimerización en fase gaseosa, debido a que estos poseen cinética de reacción mejorada, en particular un tiempo de vida de reacción más largo, menor exotermia, y mayor tiempo para alcanzar la máxima temperatura o actividad (TMT). Esta combinación de propiedades hace que los complejos metálicos sean idealmente adecuados para su uso en composiciones de catalizador soportado, en las que una rápida generación de calor puede conducir a fragmentación de partículas de catalizador soportado y/o aglomeración de partículas de polímero, y/o laminación del polímero sobre las superficies de reactor. Por otro lado, una mayor TMT es un indicador de mayor tiempo de vida de catalizador total que conduce a una morfología del producto mejorada. Idealmente, el tiempo de vida del catalizador es mayor que aproximadamente el tiempo de residencia del monómero promedio en el reactor y menor que aproximadamente 5 tiempos de residencia en el reactor del monómero. Lo más preferiblemente, el tiempo de vida del catalizador es igual a aproximadamente 2-3 veces el tiempo de residencia del monómero promedio en el reactor. Esto permite a las partículas de polímero reproducir de forma más precisa la morfología del catalizador, con menor aglomeración de partículas y generación de finos debido a la disgregación o descomposición de las partículas.

Además, los complejos en los que X es metilo pueden usarse con disolventes hidrocarbonados alifáticos para transportar los mismos al reactor. Por otro lado, tales complejos pueden sintetizarse con pureza extremadamente alta y consiguientemente alta actividad debido a la eliminación casi total de sales metálicas, en especial subproductos de sales de magnesio de la síntesis, mediante trituración o lavado con compuestos hidrocarbonados alifáticos o cicloalifáticos. Composiciones de catalizador que comprenden los presentes complejos metálicos pueden emplearse en polimerizaciones de olefinas para preparar polímeros y copolímeros para su uso en aplicaciones de moldeo por inyección así como para su uso en la preparación de fibras, especialmente por medio de procedimientos de hilatura por fusión-soplado o extrusión. Además, los polímeros se emplean con utilidad en formulaciones de adhesivos o en películas o estratificados multicapa.

Descripción detallada de la invención

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 de 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, toda referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos.

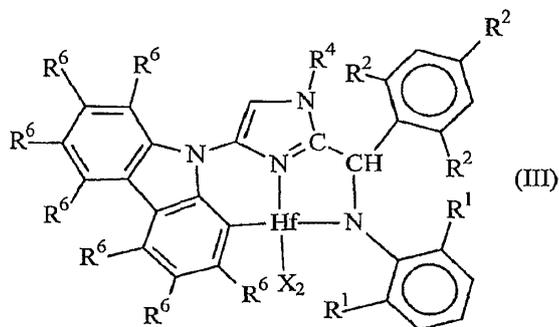
El término “que comprende” y derivados del mismo no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya se describa o no el mismo en la presente memoria. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso 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. Por el contrario, la expresión “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento o novedad. La expresión “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. El término “o”, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

El término “hetero” o “hetero-átomo” se refiere a un átomo que no es carbono, en especial 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 forma inerte” se refiere a sustituyentes en un ligando que no destruye 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 C₁₋₆)amino, hidrocarbilenamino C₂₋₆, halohidrocarbilo C₁₋₆ y tri(hidrocarbilo C₁₋₆)sillo. 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 usarse de forma indistinta 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.

Los complejos metálicos de la presente invención son derivados de dibenzopirrol de fórmula III:



en la que

R¹ independientemente cada vez que aparece es isopropilo;

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

R⁴ es alquilo C₁₋₄;

R⁶ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo; y

X independientemente cada vez que aparece es metilo.

5 Los complejos metálicos se preparan aplicando procedimientos de síntesis organometálica bien conocidos. Los compuestos que tienen solubilidad mejorada en metilciclohexano, en especial los 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 complejos de alta pureza, exentos de subproductos de sales de magnesio derivados del agente de alquilación de Grignard. Es decir, el procedimiento puede implicar la combinación de HfCl₄ con un derivado litiado del ligando heterocíclico seguido de alquilación usando bromuro o cloruro de alquil magnesio y recuperación del producto de alquilación. Los productos resultantes pueden recuperarse con una pureza extremadamente alta usando compuestos hidrocarbonados alifáticos, tales como hexano, ciclohexano, metil-ciclohexano, heptano o mezclas de los mismos, para extraer y recuperar el complejo metálico.

15 Los complejos metálicos se recuperan normalmente en forma de compuesto metálico tri-sustituido, preferiblemente compuesto metálico trisustituido con hidrocarbilo, y se separan de los subproductos de reacción. A continuación, la orto-metalación que conlleva un carbono adyacente del grupo dibenzopirrolilo, en especial el carbono C4 de un ligando dibenzopirrolilo o derivado sustituido del mismo, da lugar a la pérdida de uno de los tres ligandos "X" formados originalmente. Aunque la orto-metalación puede producirse tras reposo a temperatura ambiente, se ve acelerada por el uso de temperaturas elevadas. De forma alternativa, la etapa de ortometalación puede llevarse a cabo antes de la recuperación de los complejos metálicos como parte de la síntesis inicial. La pérdida de un ligando X y la formación del enlace interno se cree que es significativa en la obtención de las propiedades deseables, en particular mayor eficiencia y productividad del catalizador. La etapa de orto-metalación genera simultáneamente un compuesto hidrocarbonado neutro tal como metano o tolueno, debido a la combinación con un átomo de hidrógeno disponible. La eliminación de este subproducto de la mezcla de reacción da como resultado generalmente la formación acelerada del producto orto-metalado. Si se desea, pueden sustituirse otros ligandos de dieno aniónicos, dianiónicos o neutros por los restantes grupos X, usando técnicas de sustitución conocidas.

25 Los polímeros de la invención que se forman a partir de α -olefinas C₃ o mayores pueden tener secuencias poliméricas sustancialmente isotácticas. "Secuencias poliméricas sustancialmente isotácticas" y términos similares significan que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) 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 medida de triadas isotácticas por la técnica anterior se conoce en la técnica y se ha descrito previamente en los documentos USP 5.504.172, WO 00/01745 y en otros.

30 Los complejos metálicos descritos antes de acuerdo con la invención se activan típicamente de diversas formas para proporcionar compuestos catalizadores que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará monómeros polimerizables por adición, en especial olefina(s). A los efectos de la presente memoria descriptiva de patente y de las reivindicaciones adjuntas, el término "activador" o "cocatalizador" se define por ser cualquier compuesto o componente o procedimiento que pueda activar cualquiera de los compuestos catalizadores de la invención como se han descrito antes. 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.

35 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 indistinta en la presente memoria procedimiento de "ionización" o "procedimiento de activación iónica".

40 Una clase apropiada de activadores organometálicos o cocatalizadores son los alumoxanos, también denominados alquilaluminoxanos. Los alumoxanos son activadores ácidos de Lewis muy conocidos para su uso con compuestos catalizadores de tipo metalocénico para preparar catalizadores de la polimerización por adición. Existen una diversidad de 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(alquil C₃₋₆)aluminio, especialmente metilalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio, disponible de forma comercial como MMAO-3A o metilalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio, disponible de forma comercial como MMAO-12, de Akzo Nobel, Inc.

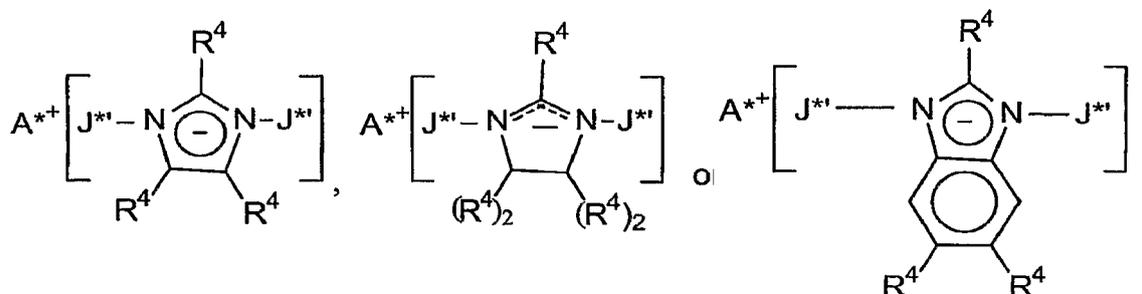
55 Dentro del alcance de la presente invención se encuentra el uso de alumoxano(s) o alumoxano(s) modificado(s) como activador o como componente terciario en el procedimiento de la invención. Es decir, el compuesto puede

usarse solo o en combinación con otros activadores, neutros o iónicos, tales como compuestos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)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 empleada de alumoxano 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 algunos otros cationes asociados con, pero no coordinados o débilmente coordinados 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-277 003 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 sobreentiende 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. Dichas aminas se encuentran disponibles en Chemtura Corp., con el nombre comercial de Kemamine™ T9701 y en Akzo-Nobel con el nombre comercial de Armeen™ M2HT. Un activador de sal de amonio más preferido es tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildi-(alquil 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 la que:

A*+ es un catión, especialmente un catión que contiene un protón, y preferentemente es un catión de trihidrocarbilo amonio que contiene uno o dos grupos alquilo C₁₀₋₄₀, especialmente un catión de metildi(alquil C₁₄₋₂₀)amonio catión,

R⁴, de forma independiente en cada aparición, es hidrógeno o halo, grupo hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililo (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar hidrógeno, preferentemente un alquilo C₁₋₂₀, y

J*+ es tri(pentafluorofenil)borano o tri(pentafluorofenil)aluminio.

Ejemplos de estos activadores de catalizador incluyen sales de trihidrocarbilo amonio, 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,

- 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,
 5 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,
 10 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolida,
 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,
 15 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,
 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)alumano)-5,6-dimetilbencimidazolida, y
 20 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. La invención también contempla 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 los 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 sillio en combinación con un anión no coordinante compatible. Otros activadores o procedimientos de activación para activar un compuesto catalizador se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981 y en la publicación PCT WO 98/32775.

También está dentro del ámbito de la presente invención que los complejos metálicos antes descritos puedan combinarse con más de uno de los activadores o procedimientos de activación descritos antes. 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 o actuar como agentes de transferencia de cadenas.

Ejemplos incluyen ácidos de Lewis, tales como compuestos de trialquilaluminio, compuestos de dialquilocinc, 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, dialcóxidos 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-fenilen-2-(fenil)amido- μ -bis(difenilamida) y/o alumoxanos; así como bases de Lewis, tales como 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, en especial 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 porción metálica incluye 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 está representada por la siguiente fórmula general:



en la que

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;

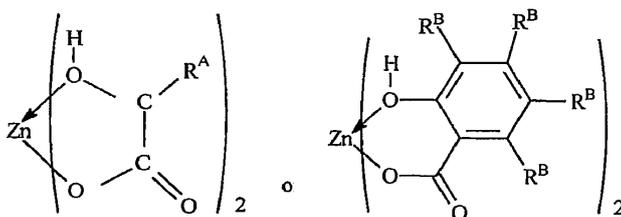
R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono, y opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, N,N-dihidrocarbamilamino o halo, con la condición de que en una aparición, R está sustituido con un grupo hidroxilo o N,N-dihidrocarbamilamino, 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.

Ejemplos preferidos de las sales metálicas hidroxicarboxilato anteriores incluyen compuestos de las fórmulas:



en las que R^A y R^B independientemente cada vez que aparecen son hidrógeno, halógeno o alquilo C_{1-6} .

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.

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-hidroxihidrocinnato de octadecilo, disponible también en Chemtura Corp.

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 polimerizaciones 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.

Los términos "soporte" o "vehículo" se usan de manera indistinta, 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. Se prefieren los materiales porosos debido a las mayores superficies específicas atribuibles a los poros.

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, nitruro 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.

Se prefiere que el vehículo tenga un 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 preferiblemente, 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 un tamaño medio de partículas de 20 a 100 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.

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.

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 4.540758 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.

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 lábil 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.

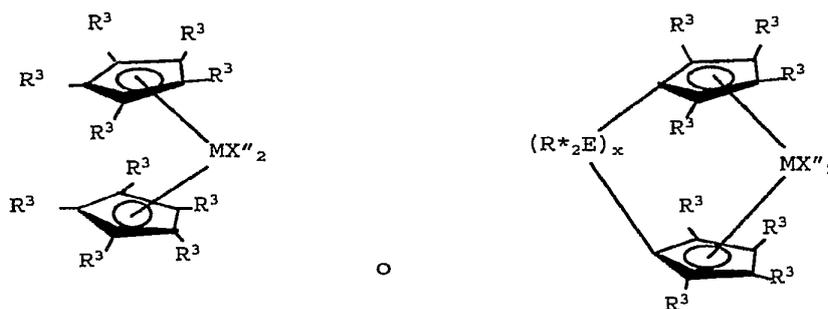
Un procedimiento preferido para producir una composición de catalizador soportada de acuerdo con la invención se describe en las publicaciones PCT WO 96/00245 y WO 96/00243. En este procedimiento preferido, el compuesto catalizador y los activadores se combinan en líquidos independientes. Los líquidos 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.
- 5
- 10 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.
- 15
- 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 Chemise, (1956) 28, 332-334.
- 20 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.
- 25
- 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.
- 30
- Compuestos catalizadores de Ziegler-Natta adecuados incluyen derivados de alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro de los metales anteriores, especialmente titanio. Compuestos de titanio preferidos 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, normalmente $MgCl_2$. Otros ejemplos se describen en las patentes de Estados Unidos números 4.302.565, 4.302.566 y 6.124.507, por ejemplo.
- 35
- Ejemplos no limitantes de compuestos catalizadores de vanadio incluyen trihaluro de vanadilo, alcoxilaluros y alcóxidos tales como $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$ donde Bu es butilo y $VO(OC_2H_5)_3$; tetrahaluro de vanadio y alcoxi haluros de vanadio tales como VCl_4 y $VCl_3(OBu)$; acetil acetoados y cloroacetil acetoados de vanadio y vanadilo tales como $V(AcAc)_3$ y $VOCl_2(AcAc)$ donde (AcAc) es un acetil acetoado.
- 40
- 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 acetilacetoado de cromo ($Cr(AcAc)_3$). Ejemplos no limitantes se describen en las patentes de Estados Unidos números 2.285.721, 3.242.099 y 3.231.550.
- 45
- 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.
- 50
- 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 trialquilaluminio, 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
- 55

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.

- 5 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. Ejemplos de compuestos de catalizadores de tipo metaloceno se describen, por ejemplo, en 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, 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; 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 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.

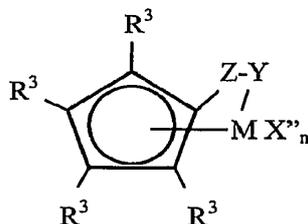
Ejemplos preferidos de metalocenos usados en combinación con los complejos metálicos de la presente invención incluyen compuestos de las fórmulas:



en la que:

- 25 M es titanio, circonio o hafnio, preferiblemente circonio o hafnio, en el estado de oxidación formal +2 o +4;
- R^3 , 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 R^3 hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o grupos R^3 adyacentes forman entre sí un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando de este modo un sistema de anillos condensados,
- 30 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 C_{1-4} o fenilo,
- 35 E independientemente cada vez que aparece es carbono o silicio, y
- x es un número entero de 1 a 8.

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:

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

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,

10 cada X'' es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbamilino 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;

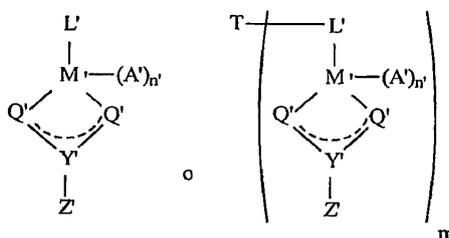
Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-;

15 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.

Los tipos anteriores de complejos de coordinación se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 5.703.187, 5.965.756, 6.150.297, 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, publicaciones PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO02/02577, WO 02/38628; y publicaciones europeas EP-A-578838, EP-A-638595, EP-A-513380 y EP-A-816372.

25 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 el documento EP-A-735.057. Preferiblemente, estos compuestos catalizadores están representados por 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;

30 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;

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

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;

5 n' es 1 o 2, preferiblemente 1;

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, hidroxycarboxilato, u otro resto heteroalilo descrito por la combinación de Q', Y' y Z';

10 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;

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.

15 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 hidroxycarboxilatos. 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.

25 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 en la patente de Estados Unidos 5.637.660.

30 Está dentro del ámbito de la presente invención, en una realización, que puedan 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, puedan combinarse con los presentes complejos metálicos para su uso en los procedimientos de la invención. 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.

40 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 en Gibson, et al., *Chem. Comm.*, (1998) 849-850.

45 Otros catalizadores son los imidocomplejos de metales de los Grupos 5 y 6 descritos en el documento EP-A-0 816 384 y en 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. Aún otros catalizadores de tipo metaloceno incluyen los catalizadores multinucleares descritos en el documento WO 99/20665.

50 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 puedan ser quirales y/o compuestos catalizadores con puente.

55 En una realización de la invención, una o más olefinas, preferiblemente una o más olefinas C₂₋₃₀, 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 (1000 psig). 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.

La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 700 kPa (100 psig) a 3500 kPa (500 psig), preferiblemente en el intervalo de 1400 kPa (200 psig) a 2800 kPa (400 psig), más preferiblemente en el intervalo de 1700 kPa (250 psig) a 2400 kPa (350 psig). La temperatura 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.

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 adecuados de

polimerización en suspensión para su uso en la presente memoria se describen en las patentes de Estados Unidos 3.248.179 y 4.613.484.

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.

- 5 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 90 por ciento, más preferiblemente mayor de 92 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.

- 10 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

- 15 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.

- 20 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 (I₂) 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 0,1 a 500, preferiblemente de 1,0 a 10. De forma típica, los polímeros producidos por el procedimiento de la invención tienen una distribución de pesos moleculares o índice de polidispersidad (Mw/Mn o PDI) de 2,0 a 15,0, preferiblemente de 2,0 a 10,0.

- 35 "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 (I) están especialmente adaptados para preparar tales interpolímeros de propileno/etileno que tienen una distribución de pesos moleculares ancha para este uso final.

- 40 "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.

- 45 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 μ m)). 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 de 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de la inyección es de 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.

- 50 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: $\{N\} = KMa$,

- 55 donde $K_{pp} = 1,90 \times 10^{-4}$, $a_{pp} = 0,725$ 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 un 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. Posteriormente, se analiza agua desionizada por medio de enfriamiento de una gota pequeña de muestra pura en la cazoleta de DSC desde 25 °C hasta -30 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min. Se mantiene la muestra a -30 °C durante 2 minutos y se calienta hasta 30 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min. Se determina y comprueba el comienzo de la fusión para que esté dentro de 0,5 °C a partir 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 en 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, se calienta de nuevo la muestra a una tasa de 10 °C/min hasta que se completa la fusión. 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 C₄₋₂₀ 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: $\Delta H_f/165(\text{J/g}) \times 100$. 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_{me}, la temperatura a la que termina la fusión, sigue siendo esencialmente la misma, y la T_{máx}, 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.

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 la 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

Parámetro	Explicación
Dispositivo de control de 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 @ -6,0°C/min.
Velocidad de enfriamiento 2	120°C a 44,5°C @ -0,1°C/min.
Velocidad de enfriamiento 3	44,5°C a 20°C @ -0,3°C/min.
Velocidad de calentamiento	20°C a 140°C @ 1,8°C/min.
Velocidad de adquisición de datos	12 / min.

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.

La curva TREF o ATREF de un copolímero de propileno/etileno homogéneo catalizado por metaloceno 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.

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

El valor $T_{m\acute{a}x}$ 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).

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.

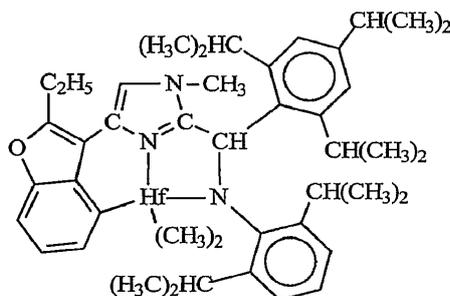
La tacticidad del polímero, el contenido de propileno, los regioerrores y otras propiedades se determinan por técnicas de RMN convencionales. Las tacticidades (mm) o (rr) se calculan en base a meso- o regio-triadas, y pueden expresarse como relaciones menores de 1 o como porcentajes. La isotacticidad 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 interfiriente 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 marcado isotópico, u otros medios que son conocidos en la técnica.

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 20-25°C, y el término “mezcla de alcanos” se refiere a una mezcla obtenida de forma comercial de compuestos hidrocarbonados alifáticos C₆₋₉ 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-)-κN¹, κN²]di(metil)hafnio



(a) A un matraz de 250 ml equipado con agitación magnética se añaden 100 ml de dietil éter y 2-etilbenzofurano (20,0 g, 137 mmol). El matraz de reacción se enfría entonces hasta 0°C. Se añade seguidamente bromo (8,40 ml, 164 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. El embudo de adición se aclara 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. Los contenidos del reactor se transfieren entonces a un embudo de separación de 1 litro y se aclaran con 2x50 ml de agua. Las fases orgánicas se reúnen y aclaran con 200 ml de una solución saturada de tiosulfato de sodio. Las fases se separan y 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 adicional (rendimiento: 27,1 g, 88,0 por ciento).

(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 luego se enfría hasta -78°C. Se añade a continuación n-BuLi (146 ml, 234 mmol) gota a gota mediante un embudo de adición. La reacción se mantiene a -78°C durante toda la adición del n-BuLi y luego se agita durante 1 hora. Se añade entonces pinacolato boronato de isopropilo (45,8 g, 246 mmol) al embudo de reacción 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 se deja calentar la mezcla gradualmente hasta temperatura ambiente. La reacción se inactiva con 200 ml de agua. Los contenidos del reactor se transfieren entonces a un embudo de separación de 1 litro y se extraen 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 una solución acuosa de NaOH para eliminar subproductos fenólicos. La fase orgánica se seca entonces sobre MgSO₄ dando una solución amarilla. El disolvente se elimina a vacío dando 50,0 g de 3-pinacolato boronato-2-etilbenzofurano como un líquido amarillo pálido (rendimiento: 82,2 por ciento, pureza por CG/EM: 96 por ciento).

(c) A un matraz de tres bocas de 500 ml seco y purgado con nitrógeno equipado con una barra de agitación se añaden 200 ml de dietil éter seco y 4-bromo-N-metilimidazol (50,0 g, 311 mmol). El matraz se enfría entonces hasta -10°C con un baño de acetona/hielo. Se añade entonces mediante una jeringa una solución 2,0 M en heptano/ THF/ etilbenceno de diisopropilamida de litio (171 ml, 342 mmol) manteniendo la temperatura de reacción a 0°C o menor. 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 por debajo de 5°C y luego 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.

(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 contenía una solución de agua desgasificada (600 ml) y dimetoxietano (600 ml). En una cabina de manipulación con guantes, se disuelven 1,41 g de tetraquistrifenilfosfina-paladio(0) en 40 ml de tolueno desgasificado anhidro. La solución de Pd en tolueno se retira de la cabina de manipulación con guantes y se carga en un reactor mediante jeringa bajo una capa de N₂. La solución bifásica se agita intensamente y se calienta hasta 73°C durante 14 horas. Al enfriar hasta temperatura ambiente, se separa la fase orgánica. La fase acuosa se lava dos veces con 150 ml de acetato de etilo. Se reúnen todas las fases orgánica y el disolvente se elimina 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).

5 (e) Se carga un matraz de fondo redondo de una boca y 250 ml seco con una solución de (59,9 g, 236 mmol) 4-(2-etilbenzofuran)-2-formil-(1)N-metilimidazol y 2,6-diisopropililanilina (41,8 g, 236 mmol) en 50 ml de tolueno anhidro. Se añade una cantidad catalítica (10 mg) de ácido p-toluenosulfónico al matraz de reacción. 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 entonces a vacío dando 103 g del producto, 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-3(2-etilbenzofuran)-(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: 68,0 g, 69,7 por ciento).

10 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.

15 (f) Se carga un matraz de 3 bocas y 2 litros, equipado con agitador magnético y un rociador de N₂ con 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-(2-etilbenzofuran)-(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 añade una solución de 2,4,6-triisopropilfenillitio (127 g, 606 mmol) disuelta en dietil éter gota a gota durante 30 minutos. La solución se calienta entonces hasta temperatura ambiente durante 1 hora y se deja agitar a temperatura ambiente durante una hora más. La reacción se inactiva entonces con 300 ml de agua y 50 ml de cloruro de amonio. La fase orgánica se separa, se lava tres veces con alícuotas de 100 ml de agua. Todas las fases orgánicas se reúnen y el disolvente se elimina 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 g del producto, 2-(1)N-metilimidazolmetanamina, N-[2,6-bis(1-isopropil)fenil]-a-[2,4,6-(trisopropil)fenil] 4-3(2-etilbenzofurano), como un sólido amarillo pálido. La separación cromatográfica da otros 7,03 g de producto (rendimiento: 89,0 g, 48,7 por ciento).

25 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.

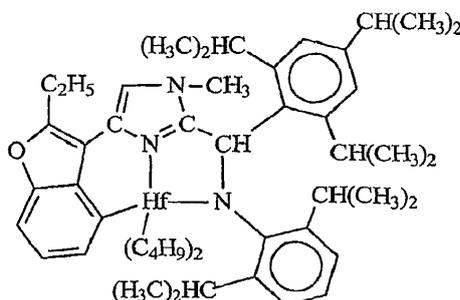
30 (g) se transfiere 2-(1)N-metilimidazolmetanamina, N-[2,6-bis(1-isopropilo)fenil]-α-[2,4,6-(trisopropil)fenil] 4-3(2-etilbenzofurano) (40,3 g, 65,2 mmol) a un matraz de 3 bocas de 1 litro equipado con un agitador magnético y termopar, y se disuelve en 300 ml de tolueno. Se añaden al matraz, gota a gota, 40,8 ml de una solución 1,60 M de n-BuLi en hexanos. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añade HfCl₄ (19,8 g, 62,0 mmol) mientras se agita y la mezcla se calienta hasta reflujo durante 3 horas. Después de enfriar, se añaden 67,4 ml de MeMgBr 3,0 M en Et₂O al matraz, gota a gota durante 30 minutos. La mezcla resultante se agita durante una hora a temperatura ambiente. Se aplica vacío al matraz y los volátiles se eliminan durante la noche. Los sólidos negros que quedan se suspenden en 500 ml de tolueno y se dejan agitar durante una hora y luego se filtra la mezcla a través de un embudo de fritada de porosidad media usando adyuvante de filtrado de tierra de diatomeas. Los sólidos se lavan con más tolueno (500 ml) hasta que el filtrado es incoloro. El disolvente residual se elimina a vacío 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)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(metil)hafnio como un sólido pardo claro (rendimiento: 40,6 g, 74 por ciento).

45 RMN de ¹H (C₆D₆) δ 0,40 (d, 3H), 0,59 (s, 9H), 0,72 (d, 3H), 0,97 (d, 3H), 1,25 (d, 3H), 1,3-1,42 (m ancho, 12H), 1,5 (t, 3H), 1,64 (d, 6H); 1,71 (d, 6H) 2,54 (s, 3H), 2,9 (m, 4H), 3,12 (septuplete, 1H), 3,75 (septuplete, 1H), 3,86 (septuplete, 1H), 4,20 (septuplete, 1H), 6,1 (s, 1H), 6,44 (s, 1H), 7,11 (s, 1H), 7,25-7,33 (m ancho, 4H), 7,6 (d, 2H), 7,8 (d, 2H) ppm.

(h) Calentar durante varias horas en tolueno a 70°C da como resultado la metalación completa del grupo benzofuranilo en el carbono C4 del anillo bencilo para formar limpiamente [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il-κ-C⁴)-2-(N'-metil)imidazol-2,3-diil)metanaminato (2-)-κN¹, κN²]dimetil hafnio.

50 RMN de ¹H (C₆D₆) δ 0,28 (d, 3H), 0,44 (d, 6H), 0,59 (d, 3H), 0,78 (s, 3H), 0,9 (s, 3H), 1,1 (d, 6H), 1,2 (d, 6H), 1,18 (t, 3H), 1,24 (d, 6H); 1,4 (d, 3H) 2,41 (s, 3H), 2,59 (q, 2H), 2,65 (septuplete, 1H) 2,75 (septuplete, 1H), 3,28 (septuplete, 1H), 3,57 (septuplete, 1H), 4,05 (septuplete, 1H), 6,27 (s, 1H), 6,30 (s, 1H), 6,91 (s, 1H), 7,05 (m, 2H), 7,1 (m, 3H), 7,45 (m, 1H), 8,65 (d, 2H) ppm.

Ejemplo comparativo 2, [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]di(n-butil)hafnio



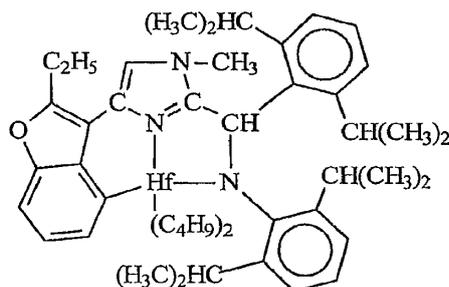
- (a) Se carga en un matraz de vidrio 2-(1)N-metil imidazolmetanamina, N-[2,6-bis(1-isopropilo)fenil]- α -[2,4,6-(trisopropil)fenil] 4-3(2-etilbenzofurano) (Ej. 1(f), 0,81 mmol disuelto en 20 ml tolueno). A esta solución se añaden 0,81 mmol de n-BuLi (solución 2,5 M en hexanos) mediante jeringa. Esta solución se agita durante 30 minutos y el tolueno se elimina usando un sistema de vacío unido a la cabina 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 un recipiente de vidrio con el sólido blanco disuelto en 30 ml de tolueno.
- A esta solución se añaden 0,32 mmol de HfCl₄ sólido. El matraz se tapa con un condensador de reflujo refrigerado con aire y la mezcla se calienta a reflujo durante aproximadamente 4 horas. Después de enfriar, se añaden mediante jeringa 1,1 mmol de BuMgCl (3,5 equivalentes, solución 2,0 M en dietil éter) 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, se filtra la mezcla 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 proceso 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)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-butil)hafnio como un sólido vítreo blanco.

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 butilo), 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).

- (b) El producto anterior se calienta varias horas en tolueno a 70°C dando lugar a la metalación del ligando benzofuranilo en el carbono C4 para formar limpiamente [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-)-3N¹, κ N²]di(n-butil)hafnio. El complejo se prueba para determinar la solubilidad disolviendo en metilciclohexano a 20°C. La solubilidad así medida es mayor del 5 por ciento.

RMN de ¹H (C₆D₆): δ 8,88 (m, 1H), 7,52 (d, J = 4 Hz, 2H), 7,20-7,05 (multipletes, 4H), 6,99 (d, J = 2 Hz, 1H), 6,36 (s, 2H), 3,99 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,65 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,30 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,79 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,71 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,66 (qd, J = 8,3 Hz, 2H), 2,50 (s, 3H), 2,15 (multiplete, 2H), 1,86 (multiplete, 1H), 1,6-0,6 (multipletes, protones de la cadena butilo), 1,50 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,40 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,37 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,28 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,22 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,21 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,21 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,12 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,90 (t, J = 7 Hz, 3H), 0,86 (t, J = 7 Hz, 3H), 0,66 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,63 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,36 (d, J = 7 Hz, 3H).

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



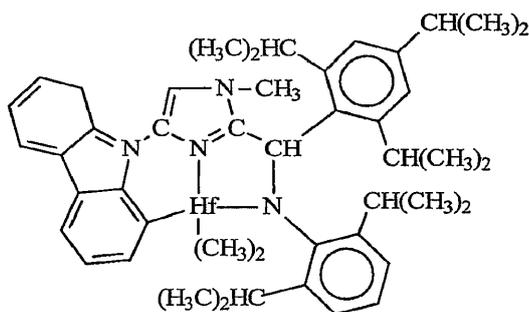
- Las condiciones de reacción del Ejemplo 1 se repinen sustancialmente salvo que en la etapa (f), se sustituye 2,4,6-triisopropilfenillitio por 2,6-diisopropilfenil-litio. Más particularmente, se carga un matraz de vidrio con 0,78 mmol de

2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-(2-etilbenzofurano)-(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. Al matraz se acopla un condensador de reflujo refrigerado con aire y la mezcla se calienta a reflujo durante aproximadamente 4 horas. Después de enfriar, se añaden mediante jeringa 1,2 mmol de BuMgCl (3,5 equivalentes, solución 2,0 M en dietil éter) y la mezcla resultante se agita durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente (tolueno y dietil éter) se elimina 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 producto sólido blanco vítreo 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 de dibutilo recuperado en metilciclohexano medida a 20°C es mayor del 5 por ciento.

RMN de ¹H (C₆D₆): δ 8,88 (m, 1H), 7,52 (d, J = 4 Hz, 2H), 7,20-7,10 (multipletes, 4H), 6,97 (m, 2H), 6,32 (s, 1H), 6,30 (s, 1H), 4,01 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,64 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,26 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,75 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,61 (qd, J = 8, 3 Hz, 2H), 2,38 (s, 3H), 2,15 (multiplete, 2H), 1,86 (multiplete, 1H), 1,6-0,6 (multipletes, protones de la cadena butilo), 1,50 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,34 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,32 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,25 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,18 (t, J = 8 Hz, 6H), 1,03 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,88 (t, J = 7 Hz, 3H), 0,83 (t, J = 7 Hz, 3H), 0,61 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,55 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,38 (d, J = 7 Hz, 3H).

Ejemplo 4, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C²)-2-(N'-metil)imidazol-2-il]metanaminato (2-)-κN¹, κN²]di(metil)hafnio



(a) Bajo una atmósfera de N₂, se carga un matraz de vidrio con 2,35 mmol de 2-(1)N-metilimidazolmetanamina-N-[2,6-(diisopropil)fenil]-α-[2,4,6-(trisopropil)fenil]-4-(N-carbazol) y se añaden 60 ml de tolueno. A esta solución se añaden 2,35 mmol de n-BuLi (solución 2,03 M en ciclohexano) gota a gota mediante jeringa y la solución se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. A esta solución se añaden 2,35 mmol de HfCl₄ sólido en una porción. La mezcla se calienta gradualmente hasta 105°C durante 30 minutos, luego se mantiene a esta temperatura durante 90 minutos. Después de enfriar, se añaden 7,2 mmol de MeMgBr (3,1 equivalentes, solución 3,0 M en dietil éter) gota a gota mediante jeringa y la mezcla resultante se agita 30 minutos a temperatura ambiente. Los volátiles se eliminan de la mezcla de reacción a vacío durante la noche. El residuo se agita en 50 ml de tolueno durante 1 hora y luego se filtra a través de una frita de vidrio de porosidad media. Los sólidos se tratan con otros 50 ml de tolueno, se filtran y los volátiles de los extractos de tolueno reunidos se eliminan a vacío. Los sólidos resultantes se agitan en 20 ml de pentano, se dejan sedimentar, luego se separan del líquido sobrenadante por decantación. El material blanquecino se seca a vacío proporcionando 1,05 g de la especie trialquilada, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il]metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(metil)hafnio con un rendimiento del 51 por ciento.

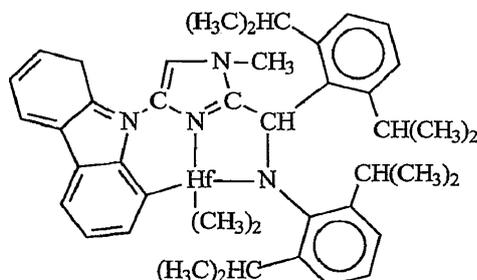
RMN de ¹H (500 MHz, 25°C, C₆D₆): δ 0,24 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,53 (s, 9H), 0,92 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,07 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,20 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,21 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,31 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,41 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,42 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,57 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,30 (s, 3H), 2,74 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,94 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,61 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,67 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,99 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 5,58 (s, 1H), 6,31 (s, 1H), 6,95 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,09-7,34 (multipletes, 7H), 7,53 (td, J = 7, 1 Hz, 1H), 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H), 8,04 (t aparente, J = 8 Hz, 2H).

(b) Una muestra de 800 mg (0,929 mmol) de [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il]metanaminato (2-)-κN¹, κN²]tri(metil)hafnio se agita en 15 ml de tolueno y se calienta durante la noche a 100°C bajo una atmósfera de N₂. Los volátiles se eliminan a vacío y los sólidos resultantes se lavan con 10 ml de pentano. Después de secar con vacío, se obtienen 688 mg del compuesto del epígrafe como un sólido blanquecino (rendimiento 88 por ciento del compuesto trialquilado precedente).

RMN de ¹H (500 MHz, 25°C, C₆D₆) δ 0,34 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,38 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,64 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,77 (s, 3H), 0,96 (s, 3H), 1,09 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,16 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,17 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,22 (d, J = 5 Hz, 3H), 1,24 (d,

J = 7 Hz, 3H), 1,38 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,47 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,51 (s, 3H), 2,71 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,80 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,27 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,53 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 4,09 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 6,31 (s, 1H), 6,44 (s, 1H), 6,97 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,07 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,11-7,19 (multipletes 3H), 7,33 (m, 2H), 7,44 (m, 1H), 7,60 (dd, J = 8, 7 Hz, 1H), 8,07 (dq, J = 8, 1 Hz, 1H), 8,11 (dd, J = 8, 1 Hz, 1H), 9,02 (dd, J = 7, 1 Hz, 1H) ppm.

Ejemplo 5, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il- κ -C²)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]di(metil)hafnio



(a) Bajo una atmósfera de N₂ en un matraz equipado con un aparato de Dean Stark, se disuelve una mezcla de reacción bruta que en su mayor parte es 2-formil-4-bromo-(1)N-metilimidazol (20,5 g) en tolueno (250 ml) con una cantidad minoritaria de ácido p-tolueno sulfónico (4-5 mg). Usando análisis de CG y RMN, se añade 2,6-diisopropilfenilamina en porciones (16,5 g de adición total, 93,0 mmol) hasta que el aldehído se convierte totalmente en imina. La mezcla de reacción se enfría y el disolvente se elimina bajo presión reducida. El producto, 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-bromo-(1)N-metilimidazol, (35,3 g) se usa sin purificación posterior. Alternativamente, el producto se recristaliza usando hexano.

RMN de ¹H (C₆D₆): δ 8,14 (s, 1H), 7,12-7,22 (m, 3H), 7,03 (s, 1H), 4,13 (s, 3), 2,93 (septuplete, J = 7 Hz, 2H), 1,16 (d, J = 7 Hz, 12H).

(b) Bajo una atmósfera de N₂ se carga un matraz equipado con un agitador magnético con 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-bromo-(1)N-metilimidazol (3,0 g, 8,6 mmol), carbazol (1,44 g, 8,61 mmol), N,N'-dimetiletilendiamina (0,30 g, 3,45 mmol), yoduro de cobre(I) (0,16 g, 0,86 mmol), fosfato de potasio tribásico (3,84 g, 18,09 mmol) y tolueno (25 ml). Esta mezcla se lleva a reflujo durante la noche. Después de enfriar la reacción se diluye con agua (25 ml) y más tolueno (100 ml). La fase orgánica se lava una vez con agua y una vez con salmuera. La solución de tolueno se seca sobre Na₂SO₄ y se evapora bajo presión reducida. El producto, 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-(carbazol-1-il)-(1)N-metilimidazol (3,4 g) se purifica lavando y filtrando en pentano frío.

RMN de ¹H (C₆D₆): δ 8,29 (s, 1H), 8,08 (d, J = 7 Hz, 2H), 7,72 (d, J = 8 Hz, 2H), 7,43 (t, J = 7 Hz, 2H), 7,08-7,29 (m, 6H), 4,26 (s, 3H), 3,04 (septuplete, J = 7 Hz, 2H), 1,22 (d, J = 7 Hz, 12H).

(c) La imina, 2-(2,6-diisopropilfenil)imina-4-(N-carbazolil)-(1)N-metilimidazol (2,80 g, 6,44 mmol), se disuelve en tolueno (20-25 ml) en el interior de una cabina de manipulación con guantes rellena con una atmósfera de N₂. Se añade en porciones aril litio sólido, 2,6-diisopropil fenil litio (1,63 g y 1,0 g) después de disolver en éter (5-7 ml). Después, se analiza una alícuota de cada porción por RMN para comprobar la desaparición de la señal del protón de amina. El análisis después de la 2^a porción del aril litio indica que la imina se ha consumido y la reacción se ha completado. La mezcla de reacción se retira de la cabina de manipulación con guantes y se mezcla lentamente con solución 1N de NH₄Cl (15 ml). La fase orgánica se separa, se seca sobre Na₂SO₄ y se evapora bajo presión reducida. El producto, N-[2,6-(diisopropil)fenil]- α -[2,6-(diisopropil)fenil]-4-(carbazol-1-il)-2-(1)N-metilimidazolmetanamina (2,9 g), se purifica lavando y filtrando en pentano frío.

RMN de ¹H (C₆D₆, 80°C sonda); δ 8,01 (d, J = 7 Hz, 2H), 7,80 (d, J = 8 Hz, 2H), 7,39 (t, J = 7 Hz, 2H), 7,20 (t, J = 7 Hz, 2H), 7,0-7,15 (m, 6H), 6,30 (s, 1H), 5,66 (s, 1H), 5,32 (s, 1H), 3,49 (t, J = 7 Hz, 4H), 2,53 (s, 3H), 1,15 (d, J = 7 Hz, 12H), 0,90 (d, J = 7 Hz, 6H), 0,71 (d, J = 7 Hz, 6H).

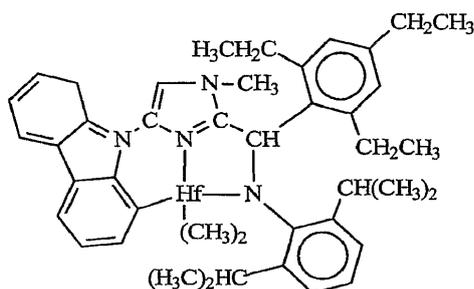
(d) En el interior de una cabina de manipulación con guantes rellena de N₂ el ligando, N-[2,6-(diisopropil)fenil]- α -[2,6-(diisopropil)fenil]-4-(carbazol-1-il)-2-(1)N-metilimidazolmetanamina (2,9 g, 4,86 mmol) se disuelve en hexano (50 ml) y se añade n-BuLi 2,5M (2 ml, 5,0 mmol) lentamente mediante jeringa y la mezcla se deja agitar durante más de 1 hora. La mezcla se coloca en el interior del congelador de la cabina de manipulación con guantes (-40°C) durante la noche. La solución se calienta hasta temperatura ambiente y el hexano se elimina bajo presión reducida y se reemplaza con tolueno (50 ml). Se añade tetracloruro de hafnio (1,56 g, 4,86 mmol) y la mezcla se lleva a reflujo durante 2 horas y luego se enfría. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añade bromuro de metil magnesio 3N en éter (5,65 ml, 17,0 mmol) mediante jeringa y la mezcla de reacción se deja agitar durante la noche. La mezcla se calienta hasta 115 °C durante 3 a 4 horas y luego se enfría de nuevo. Los sólidos se separan por filtración a vacío y se lavan concienzudamente con más tolueno hasta que el filtrado que pasa es incoloro. La solución de tolueno se evapora bajo presión reducida. El análisis del producto bruto por RMN sugiere a partir de

varias señales de isopropil metilo que la reacción con bromuro de metil magnesio es incompleta. El producto bruto se vuelve a disolver en tolueno y se añade de nuevo bromuro de metil magnesio 3N (1 ml, 3 mmol). La reacción se agita a temperatura ambiente durante la noche, se filtra, se destila bajo presión reducida y el producto bruto se aísla después de lavar y filtrar en hexano frío. El producto, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-

(carbazol-1-il- κ -C²)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]di(metil)hafnio (700 mg) es un polvo blanco.

RMN de ¹H (C₆D₆): δ 8,98 (d, J = 7 Hz, 1H), 8,09 (d, J = 7 Hz, 1H), 8,04 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,58 (t, J = 7 Hz, 1H), 7,40 (m, 1H), 7,27-7,33 (m, 2H), 6,93-7,18 (multipletes, 6H), 6,42 (s, 1H), 6,27 (s, 1H), 4,11 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,52 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,24 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,73 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 2,43 (s, 3H), 1,45 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,35 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,21 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,20 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,03 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,94 (s, 3H), 0,76 (s, 3H), 0,61 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,38 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,32 (d, J = 7 Hz, 3H).

Ejemplo 6: [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il- κ -C²)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]di(metil)hafnio



(a) Bajo una atmósfera de N₂, se carga un matraz de vidrio con 3,02 mmol de 2-(1)N-metil imidazolmetanamina-N-[2,6-(diisopropil)fenil]- α -[2,4,6-(tri(etil)fenil)-4-(N-carbazol)] y se añaden 75 ml de tolueno. A esta solución se añaden 3,05 mmol de n-BuLi (solución 2,03 M en ciclohexano) gota a gota mediante jeringa y la solución se agita durante la noche a temperatura ambiente. A esta solución se añaden 3,02 mmol de HfCl₄ sólido en una porción. La mezcla se calienta gradualmente hasta 105°C durante 30 minutos, luego se mantiene a esta temperatura durante 2,5 minutos. Después de enfriar, se añaden 10,2 mmol de MeMgBr (3,4 equivalentes, solución 3,0 M en dietil éter) gota a gota mediante jeringa y la mezcla resultante se agita 40 minutos a temperatura ambiente. Los volátiles se eliminan de la mezcla de reacción a vacío durante la noche. El residuo se agita en 50 ml de tolueno durante 30 minutos y luego se filtra a través de una frita de vidrio de porosidad media. Los sólidos se tratan con otros 50 ml de tolueno, se filtran y los volátiles de los extractos de tolueno reunidos se eliminan a vacío. Los sólidos resultantes se agitan en 15 ml de pentano, se dejan sedimentar, luego se separan del líquido sobrenadante por decantación. Después de lavar dos veces con otros 15-20 ml de pentano, el sólido color carne se seca a vacío proporcionando 1,52 g de la especie trialquilada con un rendimiento de 61,5 por ciento.

RMN de ¹H (500 MHz, 25°C, C₆D₆): δ 0,28 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,29 (s, 9H), 0,84 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,15 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,30 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,31 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,45 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,47 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,07 (m, 1H), 2,25 (s, 3H), 2,30 (m, 2H), 2,46 (q aparente, J = 8 Hz, 2H), 3,48 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,52 (m, 1H), 3,75 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 5,69 (s, 1H), 6,20 (s, 1H), 6,68 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,01 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,02-7,40 (multipletes, 7H), 7,45 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,53 (t aparente, J = 7 Hz, 1H), 8,05 (t aparente, J = 7 Hz, 1H).

(b) Bajo una atmósfera de nitrógeno se agita una muestra de 1,27 g (1,55 mmol) del compuesto trialquilado, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]tri(metil)hafnio en 40 ml de tolueno y se calienta durante 17 horas a 100°C. Los volátiles se eliminan a vacío y los sólidos resultantes se lavan dos veces con 15 ml de pentano. Después de secar con vacío, se obtienen 1,06 g del compuesto dialquilado como un sólido blanquecino (rendimiento de 81,5 por ciento).

RMN de ¹H (500 MHz, 25°C, C₆D₆): δ 0,36 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,73 (t, J = 8 Hz, 3H), 0,78 (s, 3H), 0,87 (t, J = 8 Hz, 3H), 0,96 (s, 3H), 1,13 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,23 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,40 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,46 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,03 (m, 1H), 2,19 (m, 2H), 2,44 (q aparente, J = 8 Hz, 2H), 2,48 (s, 3H), 2,93 (m, 1H), 3,37 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 3,86 (septuplete, J = 7 Hz, 1H), 6,18 (s, 1H), 6,44 (s, 1H), 6,72 (d, J = 2 Hz, 1H), 6,87 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,12-7,22 (multipletes, 4H), 7,33 (m, 2H), 7,44 (td, J = 7, 1 Hz, 1H), 7,61 (t, J = 8 Hz, 1H), 8,07 (d, J = 8 Hz, 1H), 8,12 (dd, J = 8, 1 Hz, 1H), 9,00 (dd, J = 7, 1 Hz, 1H).

Homopolimerizaciones de propileno en un reactor discontinuo (Catalizador no soportado)

Se llevan a cabo polimerizaciones en un reactor discontinuo en solución tipo autoclave de acero inoxidable de 3,8 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 100 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 Engelhardt Corporation). Los gases nitrógeno e hidrógeno se hacen pasar a través de una única columna que contiene reaccionante Q5™.

5 El reactor se enfría hasta 50°C antes de cargar. Se carga con 1400 g de mezcla de alcanos, hidrógeno (usando un depósito de inyección de 50 ml calibrado y una presión diferencial en el depósito de inyección de 0,4 MPa), seguido de 600 g de propileno usando un medidor de flujo de micromovimiento. El reactor se lleva entonces hasta la temperatura deseada antes de la composición de catalizador.

10 El complejo metálico (catalizador) se emplea como una solución 0,20 mM en tolueno. 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, 5 l cada uno. El cocatalizador usado es un borato de alquilamonio de cadena larga de estequiometría aproximadamente igual a tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio (MDB) o una sal de amonio aromática, tetraquis(pentafluorofenil)borato de 4-n-butilfenil-N,N-di(hexil)amonio (PDB). El componente terciario usado es metilalumoxano modificado con tri(i-butil)aluminio (MMAO-3A™, 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 exoterminia de reacción como la caída de presión se monitorizan durante todo el tiempo de ejecución de la reacción. 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 1.

25 Tabla 1

Ejecución	Complejo (μm)	Cocat.	T Reacc(°C)	ΔT (°C)	Rendimiento (g)	Eficiencia poli/gHf)	(g	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn
A*	HNP ¹ (3,00)	MDB	90	0,9	118	220.000		150,6	191.400	2,12
1	Ej. 1 (1,25)	"	90	13,1	277	1.240.000		151,0	210.800	3,36
2	"	"	110	6,1	153	686.000		149,1	203.900	3,65
3	"	PDB	110	7,3	162	726.000		149,2	119.600	2,62

* comparativo, no es un ejemplo de la invención

¹ [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalendiil-κ-C²)-2-piridinametanaminato (2-)-κN¹, κN²]dimetil hafnio, preparado de acuerdo con el documento US-A-2004/0220050

Estudios del perfil de activación del catalizador

30 Se comparan los perfiles térmicos de complejos metálicos que inician la polimerización bajo condiciones sustancialmente adiabáticas. En la prueba, se añaden de forma precisa 10 ml de 1-octeno, calidad de polimerización a un vial de 40 ml, se añade una barra de agitación y se coloca el vial en un manguito aislado y se coloca en un agitador magnético. Se añade de forma precisa una cantidad de cocatalizador de alumoxano (MAO, disponible de Albemarle, Corporation) al vial y luego se añaden 0,2 μmol del complejo metálico a probar. Se sella el vial con un septum en la parte superior y se empuja un termopar a través del tapón y por debajo de la superficie del 1-octeno. La temperatura se registra a intervalos de 5 segundos hasta que se alcanza una temperatura máxima. El tiempo transcurrido hasta alcanzar la temperatura máxima (TMT) es una indicación directa del perfil de activación del complejo metálico particular bajo las condiciones probadas. Se prueban cuatro relaciones diferentes de alumoxano a complejo metálico, 300/1, 150/1, 75/1 y 37,5/1. Los resultados que comparan el presente complejo de dimetilo con el complejo de trimetilo correspondiente están contenidos en la Tabla 2, y demuestran que el complejo de la presente invención posee mayor TMT así como exoterminia reducida.

40

Tabla 2

	Exotermia°C en el Al/Hf indicado				TMT (minutos) en el Al/Hf indicado			
	300	150	75	37,5	300	150	75	37,5
Complejo								
HIT ⁻¹	85,3	80,1	77,6	74,6	10,9	12,8	17,5	30,6
Ej. 1	63,8	60,1	51,5	34,9	27,2	35,7	69,1	221,5
* comparativo, no es un ejemplo de la invención								
1. [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-)- κN^1 , κN^2] trimetil hafnio								

Preparación del soporte del catalizador

5 Se añade una solución en tolueno de MAO (metilaluminoxano; Akzo Nobel) a sílice previamente calcinada de tamaño de partículas promedio 25 μm (757, disponible de Ineos, Inc.) seguido de aislamiento y secado como se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0220051(A1). La temperatura de calcinación es 200°C y el porcentaje de MAO en el soporte después de la preparación es aproximadamente 35 por ciento (6,0 μmol Al/g).

Homopolimerizaciones de propileno en un reactor discontinuo (Catalizador soportado)

10 Las polimerizaciones se llevan a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 3,78 litros (1 galón), agitado y controlado por ordenador. El control de temperatura se mantiene calentando o enfriando una camisa del reactor integrada con agua circulante. La parte superior del reactor no está asegurada con pernos por lo que después de cada ejecución los contenidos pueden vaciarse después de ventilar los volátiles. Todos los productos químicos usados para la polimerización o preparación del catalizador se hacen pasar a través de columnas de purificación, para separar las impurezas. 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 Engelhardt Corporation).

15 Los gases nitrógeno e hidrógeno se hacen pasar a través de una única columna que contiene reaccionante Q5™.

Después de fijar el cabezal del reactor al fondo, se purga el reactor con nitrógeno mientras se calienta hasta 140°C y luego mientras se enfría hasta aproximadamente 30°C. El reactor se llena entonces con una solución al 3-5 por ciento en peso de trietilaluminio en isooctano y se agita durante 45 minutos. Esta solución depuradora se descarga entonces en un depósito de recuperación y el reactor se llena con 1370 g de propileno. La cantidad deseada de hidrógeno, típicamente 2337 cm^3 (0°C; 0,1 MPa), se añade usando un medidor de flujo Brooks y el reactor se lleva hasta 62°C. El catalizador se inyecta como una suspensión en aceite o compuesto hidrocarbonado ligero y el inyector se descarga con isooctano tres veces para garantizar el suministro completo. Después de inyectar, la temperatura del reactor se eleva hasta 67°C durante 5 minutos, o se mantiene a 67°C mediante enfriamiento en el caso de grandes exotermias. Después del tiempo de ejecución predeterminado, típicamente 1 hora, se enfría el reactor hasta temperatura ambiente, se ventila, luego se retira el cabezal y se vacía el contenido. Los pesos de polímero se miden después de secar durante la noche o hasta peso constante en una campana de humos ventilada.

20

25

La suspensión de catalizador se prepara mezclando con antelación las cantidades deseadas de una solución madre del complejo metálico en tolueno (0,01 o 0,005 M) y el soporte de catalizador sólido en 5 ml de isooctano durante 30 minutos proporcionando una relación molar de Al/Hf de 200 y 120. Todas las manipulaciones se realizan en una cabina de manipulación con guantes en atmósfera inerte. Después de la preparación, se carga la suspensión de catalizador en el inyector del reactor desde un vial tapado con septum usando una aguja integrada, luego se inyecta en el reactor. Las polimerizaciones se llevan a cabo durante 60 minutos. Los resultados de ejecuciones por duplicado están contenidas en las Tablas 3-4.

30

35

Tabla 3 (Al:Hf 200:1)

Ejecución	Complejo (μmol)	Orto-metalado	Soporte (mg)	Rendimiento (g)	Eficiencia (kg poli/g Hf)
4*	Ej. 4(a) ¹ (6,0)	no	A (200)	381,5	356
5*	Ej. 4(a) ¹ (6,0)	no	A (200)	318,7	298
6	Ej. 4(b) (4,5)	si	A (150)	570,5	710
7	Ej. 4(b) (4,5)	si	A (150)	427,4	532
B*	HNP ² (6,0)	si	A (300)	562,0	350
C*	HNP ² (6,0)	si	A (300)	577,0	359
8*	Ej. 6(a) ³ (6,0)	no	A (200)	157,0	147
9*	Ej. 6(a) ³ (6,0)	no	A (200)	210,6	197
10	Ej. 6(b) ⁴ (4,5)	si	A (150)	252,0	314
11	Ej. 6(b) ⁴ (4,5)	si	A (150)	257,6	321
* comparativo, no es un ejemplo de la invención					
¹ . [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN ¹ , κN ²]tri(metil)hafnio ² . [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalendiil-κ-C ²)-2-piridinmetanaminato (2-)-κN ¹ , κN ²]dimetil hafnio, preparado de acuerdo con el documento US-A-2004/0220050 ³ . [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN ¹ , κN ²]tri(metil)hafnio ⁴ . [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C ²)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)-κN ¹ , κN ²]di(metil)hafnio					

Tabla 4 (Al:Hf 120:1)

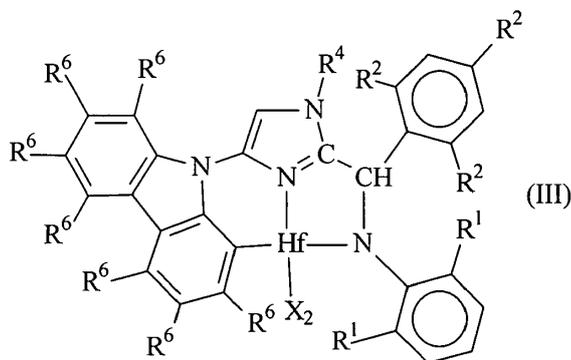
Ejecución	Complejo (μmol)	Orto-metalado	Soporte (mg)	Rendimiento (g)	Eficiencia (kg poli/g Hf)
12*	Ej. 4(a) ¹ (5,0)	no	A (100)	221,5	248
13*	Ej. 4(a) ¹ (5,0)	no	A (100)	162,9	18,3
14	Ej. 4(b) (5,0)	si	A (100)	463,0	519
15	Ej. 4(b) (5,0)	si	A (100)	374,9	420
D*	HNP ² (15,0)	si	A (300)	535,3	200
E*	HNP ² (15,0)	si	A (300)	541,6	202
16*	Ej. 6(a) ³ (10,0)	no	A (200)	283,4	159
17*	Ej. 6(a) ³ (10,0)	no	A (200)	304,0	170
18	Ej. 6(b) ⁴ (7,5)	si	A (150)	373,6	279
19	Ej. 6(b) ⁴ (7,5)	si	A (150)	407,2	304
* comparativo, no es un ejemplo de la invención					
¹ . [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa\text{N}^1, \kappa\text{N}^2$]tri(metil)hafnio					
² . [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalendiil- $\kappa\text{-C}^2$)-2-piridinmetanaminato (2-)- $\kappa\text{N}^1, \kappa\text{N}^2$]dimetil hafnio, preparado de acuerdo con el documento US-A-2004/0220050					
³ . [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa\text{N}^1, \kappa\text{N}^2$]tri(metil)hafnio					
⁴ . [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(etil)fenil]-5-(carbazol-1-il- $\kappa\text{-C}^2$)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa\text{N}^1, \kappa\text{N}^2$]di(metil)hafnio					

Al comparar los resultados anteriores puede apreciarse que se consigue eficiencia catalítica mejorada cuando se emplea en una composición de catalizador soportada que usa complejos metálicos orto-metalados al comparar con el complejo idéntico que contiene tres grupos alquilo. Por otro lado, también se observa un rendimiento mejorado comparado con el ligando de piridilo metalado que contiene complejos de hafnio (HNP).

5

REIVINDICACIONES

1. Un complejo metálico que corresponde a la fórmula:



en la que

- 5 R^1 independientemente cada vez que aparece es isopropilo;
 R^2 independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-12} ;
 R^4 es alquilo C_{1-4} ;
 R^6 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o cicloalquilo; y
X independientemente cada vez que aparece es metilo.
- 10 2. Una composición de catalizador adecuada para su uso en la polimerización de coordinación de una olefina que comprende un complejo metálico según la reivindicación 1 y un cocatalizador de activación.
3. La composición de catalizador según la reivindicación 2, en la que el cocatalizador de activación es un ácido de Lewis.
- 15 4. La composición de catalizador según la reivindicación 3, en la que el ácido de Lewis es metilalumoxano o metilalumoxano modificado.
5. Una composición de catalizador según la reivindicación 2 que comprende adicionalmente un soporte.
6. Una composición de catalizador según la reivindicación 5, en la que el soporte es un compuesto en forma de partículas seleccionado de los óxidos, sulfuros, nitruros o carburos de un metal o metaloide del Grupo 13 o 14.
- 20 7. Una composición de catalizador según la reivindicación 6, en la que el soporte es sílice que contiene metilalumoxano que tiene el complejo metálico depositado sobre la superficie del mismo.
8. Un procedimiento de polimerización por adición que comprende poner en contacto uno o más monómeros de olefina bajo condiciones de polimerización con una composición de catalizador según la reivindicación 2.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8 que es un procedimiento de polimerización en fase gaseosa.
10. Un procedimiento según la reivindicación 8 que es un procedimiento de polimerización en suspensión.