

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 047**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

C07C 251/40 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2012 PCT/EP2012/065172**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2013 WO13020896**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2012 E 12741027 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2739655**

54 Título: **Catalizadores de preparación de polietileno de peso molecular ultra alto (PEPMUA)**

30 Prioridad:

05.08.2011 EP 11176732

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

12.02.2018

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

WASSENAAR, JEROEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 654 047 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

Catalizadores de preparación de polietileno de peso molecular ultra alto (PEPMUA)

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un catalizador de sitio único adecuado para la preparación de un polietileno de peso molecular ultra alto (PEPMUA). La invención se refiere además a un procedimiento de preparación de dicho PEPMUA, al PEPMUA obtenido a partir de dicho procedimiento, al uso de dicho PEPMUA en diversas aplicaciones, p. ej., dispositivos biomédicos, protección balística, pesca y cuerdas de navegación.

Antecedentes

10 Un PEPMUA tiene un peso molecular de al menos 1.000.000 Da, que es 10 a 100 veces superior al peso molecular de un polietileno de alta densidad (PEAD). Un PEPMUA ofrece importantes ventajas en el aumento de la resistencia al impacto, resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y resistencia al agrietamiento por estrés. Un PEPMUA se puede producir por polimerización de Ziegler. El procedimiento requiere un etileno excepcionalmente puro y otras materias primas. Al igual que un PEAD convencional, un PEPMUA fabricado por polimerización de Ziegler tiene una distribución Mw/Mn de peso molecular amplia (Mw es el peso molecular promedio en peso, Mn es el peso molecular promedio en número) dentro del intervalo de 5 a 20.

15 No obstante, un PEPMUA con una distribución Mw/Mn de peso molecular estrecha de menos de 5 ha mejorado las propiedades mecánicas. El recién desarrollado metaloceno y los catalizadores de sitio único proporcionan ventajosamente un polietileno y otras poliolefinas con una distribución de peso molecular muy estrecha (Mw/Mn de 1 a 5). La distribución de peso molecular estrecha da lugar a la reducción de especies de bajo peso molecular y alto Mn que mejora aún más la resistencia a la abrasión. Estos nuevos catalizadores también potencian significativamente la incorporación de co-monómeros de α -olefina de cadena larga en polietileno y reducen por lo tanto su densidad. Desafortunadamente, no obstante, estos catalizadores producen polietileno que tiene un peso molecular más bajo que el fabricado con catalizadores de Ziegler-Natta. Resulta extremadamente difícil producir un PEPMUA con metaloceno convencional o catalizadores de sitio único.

25 No obstante, algunos alegan haber obtenido un PEPMUA con diferentes catalizadores de sitio único.

El documento US 7.951.743 desvela un polietileno lineal de baja densidad de peso molecular ultra alto obtenido con un sistema catalizador que comprende un complejo de metal de transición de indenoindolilo con puente, un complejo de metal de transición de indenoindolilo sin puente, un activador de alumoxano y un activador que contiene boro. El polietileno lineal de baja densidad de peso molecular ultra alto, tiene un Mw superior a 1.000.000 y una densidad inferior a 0,940 g/cm³.

El documento US 7.091.272 B2 desvela un procedimiento de polimerización de olefinas en presencia de una arcilla, un activador y un complejo de metal de transición que tiene al menos un ligando que contiene una fracción de piridina. La presencia de arcilla aumenta la actividad del catalizador. El procedimiento es adecuado para la fabricación de polietilenos de peso molecular ultra alto (PEPMUA).

35 El documento US 6.635.728 B2 desvela un procedimiento de polimerización de etileno con un catalizador de sitio único que contiene quinolinoxí soportado en presencia de un activador sin alumoxano, pero en ausencia de un co-monómero de α -olefina, un disolvente aromático e hidrógeno para producir un PEPMUA.

El documento US 2010/0056737 A1 desvela un procedimiento de fabricación de polímeros de peso molecular alto, muy alto y ultra alto que comprenden predominantemente monómeros de etileno. El etileno se hace reaccionar en presencia de un sistema catalizador para producir un polímero que tiene un peso molecular determinado viscosimétricamente de al menos $0,7 \times 10^6$ g/mol. El sistema catalizador incluye en general un compuesto catalizador de metaloceno con puente, opcionalmente con un co-catalizador. El catalizador se caracteriza por una funcionalidad central del dicloruro de circonio y un puente de dimetil silandiil entre anillos de cinco miembros de grupos indenilo. Ambos anillos del compuesto de metaloceno se sustituyen en la posición 2 con respecto al puente de dimetil silandiil con un grupo carbonoso C₁-C₂₀.

En el documento WO 2011/089017 A1, se desvela un material innovador de PEPMUA, que comprende tanto Hf como Cr como residuo catalizador, preferentemente con la condición de que el catalizador de Cr no esté comprendido en forma óxida en el polietileno, mostrando una excelente resistencia a la abrasión, entre otras propiedades. El Hf y Cr, en el contexto de la invención, se derivan preferentemente del catalizador de sitio único del tipo de metaloceno y/o metaloceno semi-sándwich que comprende ligandos multidentados orgánicos (es decir, no procedente de un catalizador de Phillips).

El documento WO 2010/139720 A1 pertenece a un procedimiento de fabricación de un PEPMUA, en el que monómeros de olefinas se ponen en contacto con un sistema catalítico en condiciones de polimerización conforme a la formación de un polietileno, en el que el sistema catalítico comprende un componente activo en un portador de partículas en una densidad de sitio en el intervalo de 5×10^{-9} a 5×10^{-6} mol de sitios catalíticos por m² de superficie del

portador, el portador de partículas tiene un diámetro medio de partículas en el intervalo de 1-300 nm, en el que el polietileno tiene un Mw de al menos 500.000 g/mol, y un módulo de cizallamiento elástico G^0_N , determinado directamente tras la fusión a 160 °C, como máximo 1,4 MPa.

5 Fujita y col. en Mitsui Chemicals Inc. desvelaron una nueva clase de catalizadores para polimerizaciones vivas de olefinas, los llamados catalizadores (FI) basados en fenoxiimina (*Catalysis Today*, volumen 66, tirada 1, 15 de marzo de 2001, páginas 63-73 y *Chemical Review*, 2011, 111, 2363-2449). M.S. Weiser y col. notificaron en *Journal of Organometallic Chemistry* 2006, 691, 2945-2952 la adaptación de dicho catalizador de fenoxiimina para la síntesis de un PEPMUA, así como polipropileno atáctico. *Macromolecules* 2011, 44, 5558-5568, también desvela catalizadores de fenoxiimina para preparar un PEPMUA desenredado a saber, en condiciones de a) baja temperatura de polimerización, de modo que la velocidad de cristalización sea más rápida que la velocidad de polimerización, y b) concentraciones bajas de sitios activos, de modo que se minimice la interacción de las cadenas en crecimiento.

15 No obstante, un inconveniente de tales catalizadores basados en fenoxiimina es que el grupo fenoxi no proporciona suficiente rigidez para evitar que el complejo metálico resultante a partir de la adopción de diferentes conformaciones dé lugar a la presencia de múltiples sitios catalíticos. Además, los grupos fenoxi sólo tienen un número limitado de sitios que pueden llevar sustituyentes, siendo éstos necesarios para la adaptación y ajuste con el fin de aumentar la actividad catalítica y/o potenciar el control sobre la microestructura de un PEPMUA (ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga, etc.).

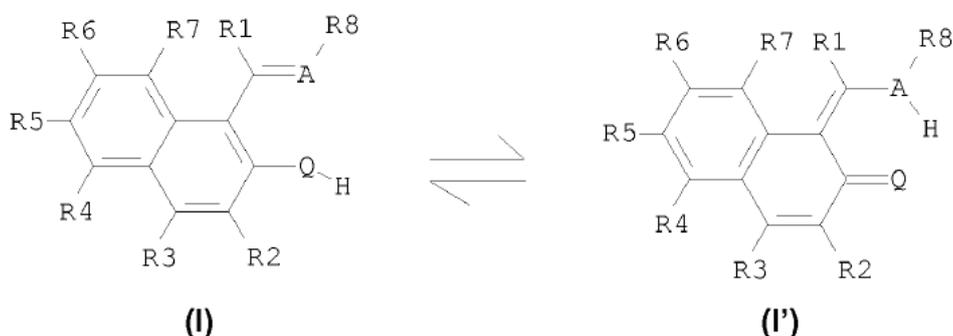
20 Así pues se necesita una nueva familia de catalizadores de sitio único que tengan ligandos que sean más rígidos, que sean más fáciles de ajustar con un mayor número de posibles sustituyentes, pero también que sean capaces de preparar un PEPMUA, preferentemente que tengan una distribución Mw/Mn de peso molecular estrecha (también denominado índice de polidispersidad) a saber, de 1 a 5, incluso más preferentemente de 1 a 3.

25 La solución a este problema técnico se ha descubierto al proporcionar catalizadores a base de metal de transición del grupo 4 con ligandos de iminonaftol. La estructura del ligando de iminonaftol es más grande y completamente planar debido al uso del esqueleto de naftaleno aromático (Figura 1). Además, sin desear quedar ligado a teoría alguna, esto podría bloquear la conformación de estos complejos, a diferencia de los ligandos de fenoxiimina de la técnica anterior que son conocidos por mostrar modos de coordinación flexibles. Esto da la oportunidad para aumentar el ajuste del ligando y resulta en el aumento de la rigidez de los complejos de metal de transición del grupo 4, proporcionando así un control más preciso sobre la microestructura de los polímeros preparados por dichos catalizadores. Esta amplia familia de ligandos ya se ha desvelado en el documento WO 2009/133026, pero en el contexto de preparación de oligómeros de etileno con protección terminal en vinilo usando únicamente complejos metálicos de grupo 6.

Sumario de la invención

Un objetivo de la invención se resuelve usando un catalizador a base de metal de grupo 4 de naftoxi-imina.

35 En particular, la invención usa el siguiente pro-ligando bidentado de fórmula (I) o su forma tautomérica de **fórmula (I')**



40 en la que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo sililo, en el que dos o más de dichos grupos pueden vincularse entre sí para formar uno o más anillos, en la que Q es un átomo seleccionado entre el grupo 16, preferentemente entre oxígeno o azufre, en la que A es un átomo seleccionado entre el grupo 15, preferentemente entre nitrógeno o fósforo, en la que R^2 se selecciona independientemente entre un grupo arilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o entre $Z(R^9)_3$ en la que Z es un átomo seleccionado entre el grupo 14 de la tabla periódica, y cada R^9 se selecciona independientemente entre un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo sustituido o no

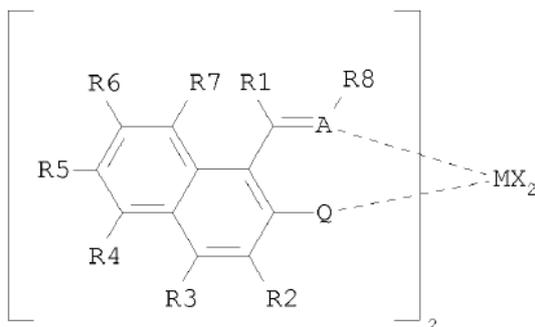
sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,
 con la restricción de que R² es un grupo voluminoso, al menos tan voluminoso como *terc*-butilo,
 en la que R⁸ es un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de
 carbono,

5 en la que únicamente A y Q son capaces de quelar a un mismo metal M.

El documento WO 2009/133026 desvela ligandos de naftoxi en un sentido amplio, en particular para la preparación
 de catalizadores a base de metales del grupo 6, que son adecuados para la preparación de oligómeros de etileno
 con protecciones terminales en vinilo. No obstante, sólo un ligando bidentado se desvela específicamente en el
 documento WO2009/133026, a saber, en los ejemplos, en los que R1 y R3 a R7 son hidrógenos, R⁸ es C₆F₅ y R² es
 10 SiPh₃. No hay divulgación alguna en el documento WO 2009/133026 de cualquier uso en un catalizador de metal
 basado en el grupo 4 para la polimerización de olefinas, y mucho menos para preparar un polietileno, tal como
 PEPMUA.

La invención abarca un procedimiento de preparación de dichos ligandos.

Además, la invención abarca también un complejo metálico de fórmula VII:



(VII)

15 en la que R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo,
 cicloalquilo o arilo que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo sililo, en el que dos o más
 de dichos grupos pueden vincularse entre sí para formar uno o más anillos, en la que Q es un átomo
 20 seleccionado entre el grupo 16, preferentemente entre oxígeno o azufre, en la que A es un átomo seleccionado
 entre el grupo 15, preferentemente entre nitrógeno o fósforo, en la que R² se selecciona independientemente
 entre un grupo arilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que tiene de 3 a 12 átomos de carbono,
 o entre Z(R⁹)₃ en la que Z es un átomo seleccionado entre el grupo 14 de la tabla periódica, y cada R⁹ se
 25 selecciona independientemente entre hidrógeno, un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido
 que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,
 con la restricción de que R² es un grupo voluminoso, al menos tan voluminoso como *terc*-butilo,
 en la que R⁸ es un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de
 carbono,
 y en la que M es un metal del grupo 4 de la tabla periódica, seleccionado preferentemente entre titanio, circonio o
 30 hafnio, en la que cada X es idéntica o diferente y es un átomo de halógeno, preferentemente cloro, flúor o bromo,
 un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un
 grupo amido o un grupo alcóxido.

La invención abarca también el procedimiento de preparación de dichos complejos metálicos.

Además, la invención abarca el sistema catalizador que comprende el complejo metálico de la invención y un agente
 de activación. Opcionalmente, se soporta el sistema catalizador.

35 La invención también abarca el procedimiento de (co-)polimerización de olefinas, preferentemente etileno, en
 presencia del sistema catalizador de la invención y la poliolefina obtenida de este modo. En particular, el
 procedimiento de preparación de polietileno de peso molecular ultra alto (PEPMUA) en presencia del sistema
 catalizador de la invención se desvela y de este modo se obtiene un PEPMUA.

Breve descripción de las figuras

40 La Figura 1 muestra una estructura tridimensional propuesta de los catalizadores de naftoxi-imina según la
 invención.

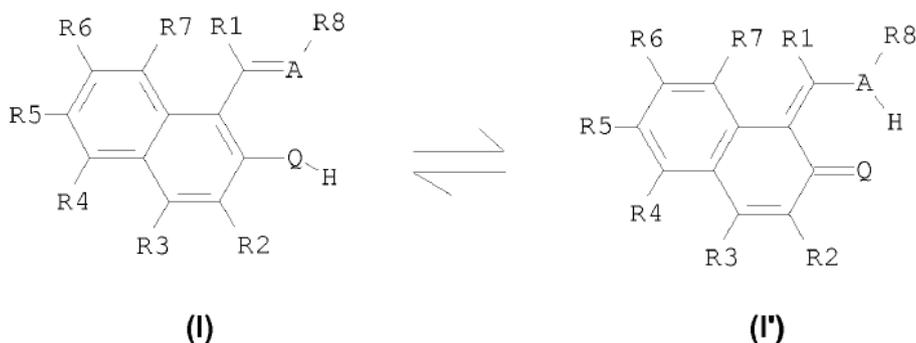
La Figura 2 muestra un esquema de preparación del pro-ligando bidentado según la invención.

La Figura 3 muestra un esquema de preparación del complejo metálico según la invención.

Descripción detalladaEl pro-ligando bidentado

5 El pro-ligando bidentado se basa en un compuesto de naftoxi-imina. Éstos son más rígidos que los compuestos de fenoxi-imina anteriormente conocidos usados en catalizadores de polimerización de olefinas. La rigidez aumenta la actividad del catalizador y su vida útil, permitiendo de este modo un procedimiento de polimerización "viva" para obtener poliolefinas de alto peso molecular, particularmente un polietileno de peso molecular ultra alto (PEPMUA). Además, el número de posibles sustituyentes hace que sea posible adaptar y ajustar el pro-ligando, en particular para aumentar la actividad y el peso molecular de la poliolefina final.

En particular, la invención usa el siguiente pro-ligando bidentado de **fórmula I** o su forma tautomérica de **fórmula I'**



10 en la que únicamente A y Q son capaces de quelar un mismo metal M.

15 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido que comprenden 1 a 12 átomos de carbono, un halógeno o grupos sililo, en los que dos o más grupos de R^3 a R^7 pueden vincularse entre sí para formar uno o más anillos. Los sustituyentes, si están presentes, pueden seleccionarse entre cualquier grupo arilo, alquilo o cicloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo sililo o halógeno. Un grupo sililo puede seleccionarse entre SiR^*_3 en el que cada R^* puede ser un grupo idéntico o diferente de alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. A modo de ejemplo, el grupo sililo puede seleccionarse entre tri-metil sililo ($SiMe_3$), tri-etil sililo ($SiEt_3$), tri-*iso*-propil sililo (Si^i-Pr_3) o entre trifenil sililo ($SiPh_3$).

20 En una realización particular, R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno.

Q es un átomo seleccionado entre el grupo 16, preferentemente entre oxígeno o azufre. Lo más preferentemente, Q es un átomo de oxígeno.

A es un átomo seleccionado entre el grupo 15, preferentemente entre nitrógeno o fósforo. Lo más preferentemente, A es un átomo de nitrógeno.

25 R^2 es un grupo voluminoso, estéricamente al menos tan grande como *tert*-butilo. Voluminosidad, como se usa en la presente memoria, se basa en los valores ν introducidos por Charton (*J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 1552), cuyos valores se derivan de los radios van der Waals. Estos valores se discuten en la página 411 de *March's Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms, and Structure* (6ª edición, Wiley, 2007).

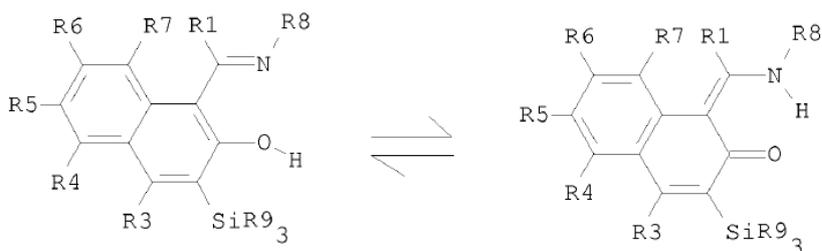
30 R^2 puede seleccionarse independientemente entre un grupo arilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que tiene de 3 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, en la presente realización, R^2 se selecciona preferentemente entre un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo ciclohexilo, un grupo adamantilo o un grupo cumilo. Los sustituyentes, si están presentes, pueden seleccionarse entre cualquier grupo arilo, alquilo o cicloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo sililo o halógeno. Un halógeno se selecciona preferentemente entre flúor, cloro y bromo, más preferentemente es cloro o flúor, lo más preferentemente flúor. Un grupo sililo puede seleccionarse entre SiR^*_3 en el que cada R^* puede ser un grupo idéntico o diferente de alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. A modo de ejemplo, el grupo sililo puede seleccionarse entre tri-metil sililo ($SiMe_3$), tri-etil sililo ($SiEt_3$), tri-*iso*-propil sililo (Si^i-Pr_3) o entre trifenil sililo ($SiPh_3$).

40 R^2 también puede seleccionarse alternativamente entre $Z(R^9)_3$, en el que Z es un átomo seleccionado entre el grupo 14 de la tabla Periódica, preferentemente entre silicio o carbono, y cada R^9 puede ser idéntico o diferente y se selecciona independientemente entre un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, con la restricción de que R^2 es un grupo voluminoso, estéricamente al menos tan grande como *tert*-butilo. Los sustituyentes, si están presentes, pueden seleccionarse entre cualquier grupo arilo, alquilo o cicloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo sililo o halógeno. Un halógeno se selecciona preferentemente entre flúor, cloro y bromo, más preferentemente es cloro o flúor, lo más preferentemente flúor. Un

grupo sililo puede seleccionarse entre SiR^*_3 en el que cada R^* puede ser el grupo idéntico o diferente de alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. A modo de ejemplo, el grupo sililo puede seleccionarse entre tri-metil sililo (SiMe_3), tri-etil sililo (SiEt_3), tri-*iso*-propil sililo ($\text{Si}i\text{-Pr}_3$) o entre trifenil sililo (SiPh_3).

5 En una realización, R^2 es un grupo $\text{Z}(\text{R}^9)_3$ basado en alquilo, en el que Z es un átomo de carbono. Cada R^9 puede ser idéntico o diferente. En una realización, todos los R^9 son preferentemente idénticos y se seleccionan entre metilo, etilo, *i*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *terc*-butilo, grupos pentilo, grupos hexilo, ciclohexilo (C_6H_{11}), fenilo (Ph). Lo más preferentemente R^2 es, por tanto *terc*-butilo ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) o trifenilmetilo (CPh_3).

En otra realización preferente, R^2 es un grupo sililo $\text{Z}(\text{R}^9)_3$, en el que Z es un átomo de silicio. El silicio se prefiere ya que proporciona una rigidez y tolerancia adicional al sistema catalizador.

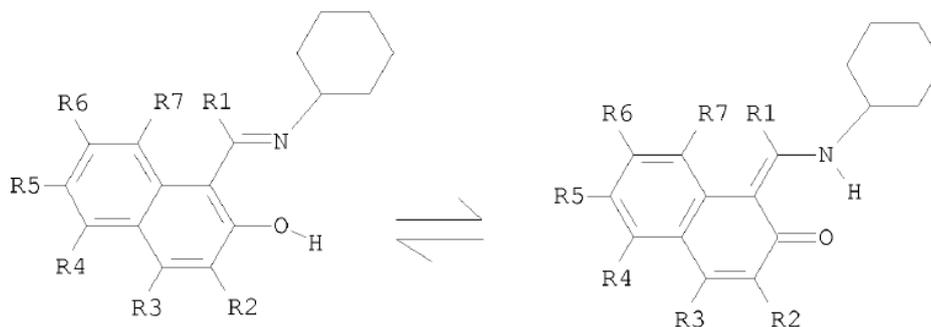


10 Cada R^9 puede ser idéntico o diferente. En una realización, todos los R^9 son preferentemente idénticos y se seleccionan entre metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, grupos pentilo, grupos hexilo, ciclohexilo (C_6H_{11}), fenilo (Ph), etc. Así pues, $\text{Z}(\text{R}^9)_3$ se selecciona preferentemente de este modo entre SiMe_3 , SiEt_3 , $\text{Si}i\text{-Pr}_3$ o SiPh_3 .

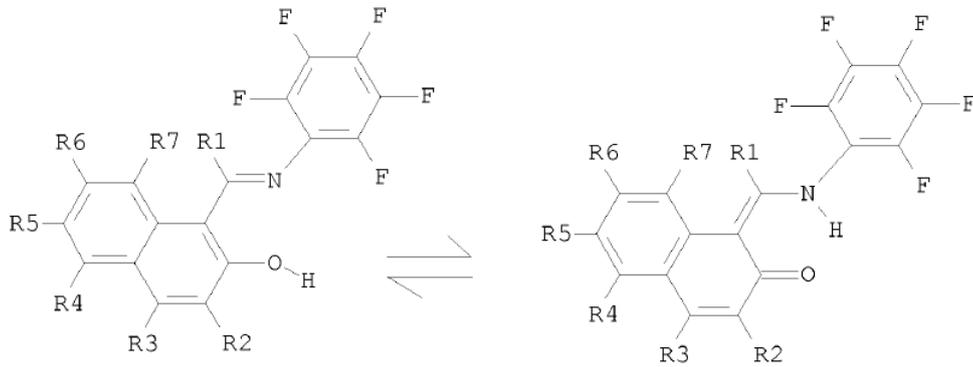
15 Lo más preferentemente, R^2 se selecciona entre SiMe_3 o SiPh_3 .

20 R^8 es un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Los sustituyentes, si están presentes, pueden seleccionarse entre cualquier grupo arilo, alquilo, o cicloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo sililo o halógeno. Un halógeno se selecciona preferentemente entre un átomo de flúor, cloro o bromo, más preferentemente es cloro o flúor, lo más preferentemente flúor. Un grupo sililo puede seleccionarse entre SiR^*_3 en el que cada R^* puede ser un grupo idéntico o diferente de alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. A modo de ejemplo, el grupo sililo puede seleccionarse entre tri-metil sililo (SiMe_3), tri-etil sililo (SiEt_3), tri-*iso*-propil sililo ($\text{Si}i\text{-Pr}_3$) o entre trifenil sililo (SiPh_3).

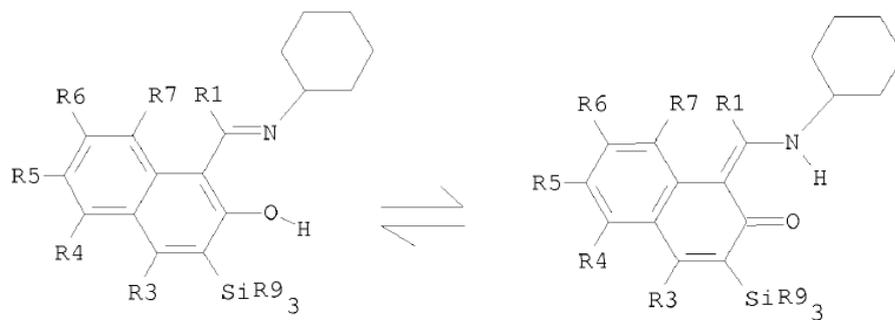
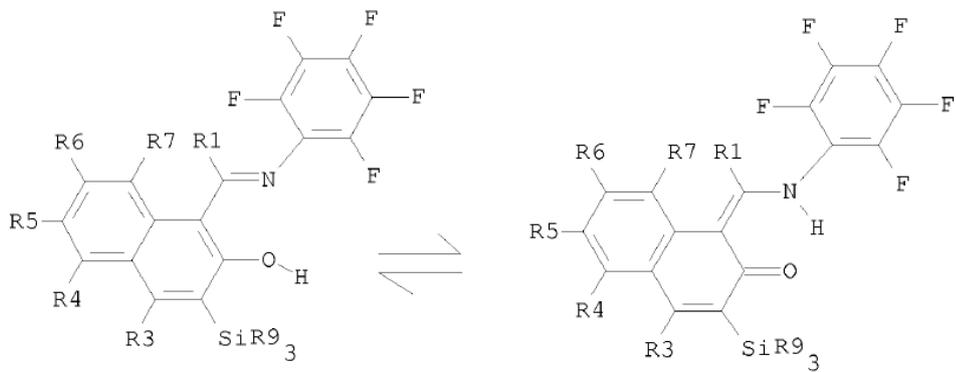
En una realización preferente, R^8 se selecciona entre un grupo fenilo, naftilo o ciclohexilo no sustituido. Preferentemente, éstos son no sustituidos. En una realización más preferente, R^8 es un grupo ciclohexilo (C_6H_{11}):



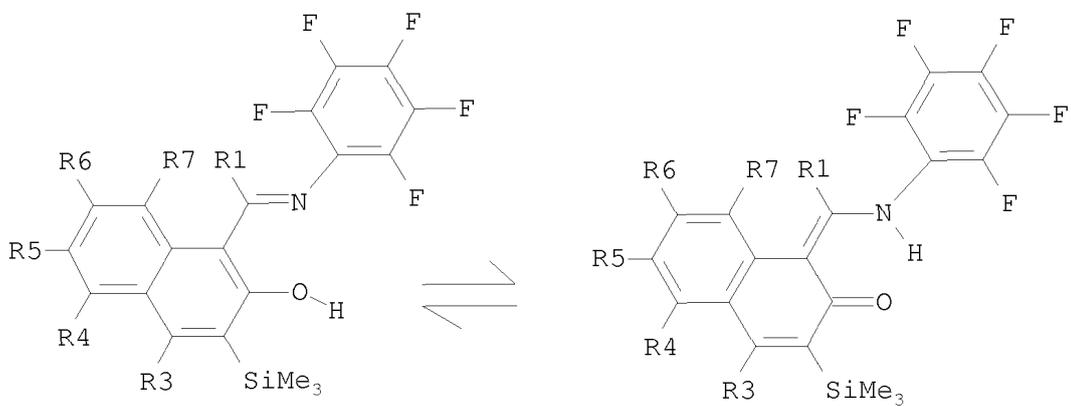
25 En otra realización preferente, R^8 es un grupo fenilo, naftilo o ciclohexilo completamente sustituido, preferentemente totalmente sustituido con un halógeno, más preferentemente con flúor. En una realización más preferente, R^8 es un grupo pentafluorofenilo (C_6F_5):



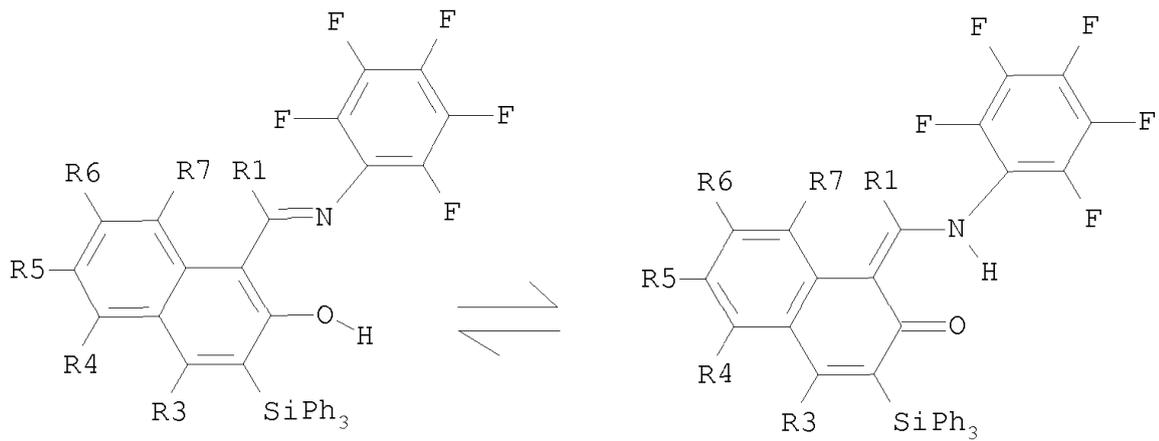
Las realizaciones preferentes del pro-ligando según la invención son:



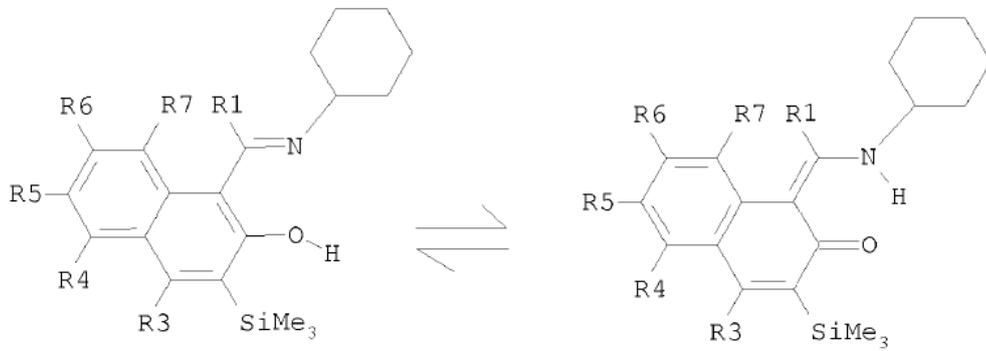
Más preferentemente



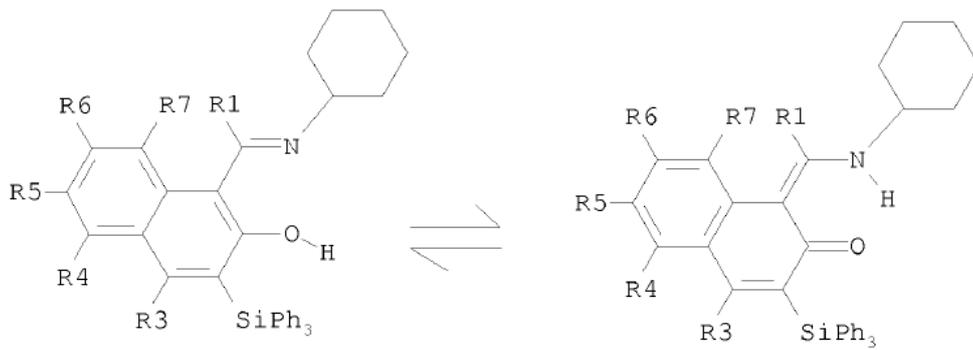
o



o

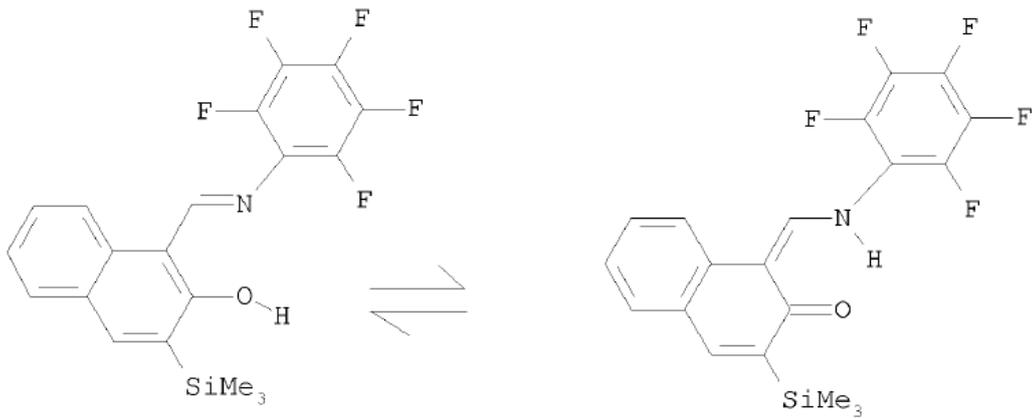


o

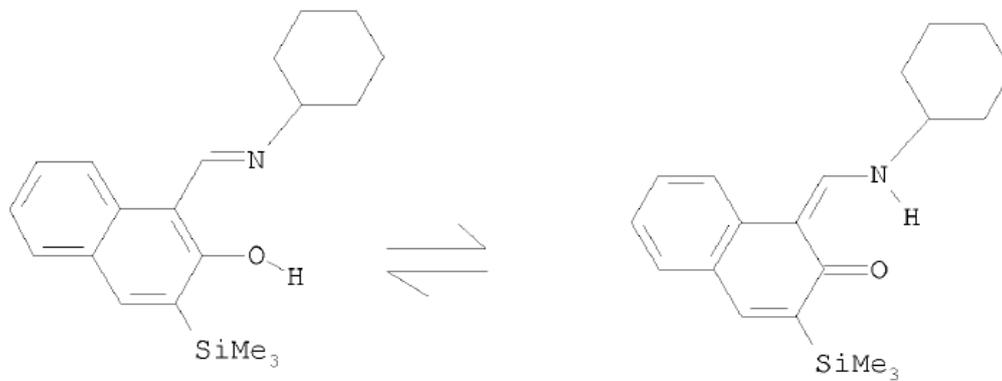


5

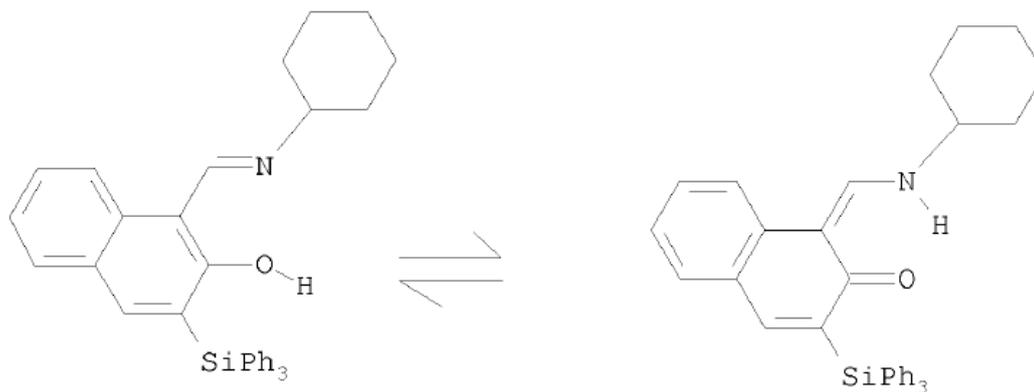
Aún más preferentemente:



o:



o:

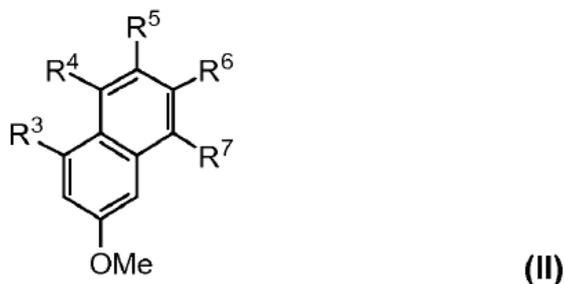


5

Síntesis del pro-ligando bidentado

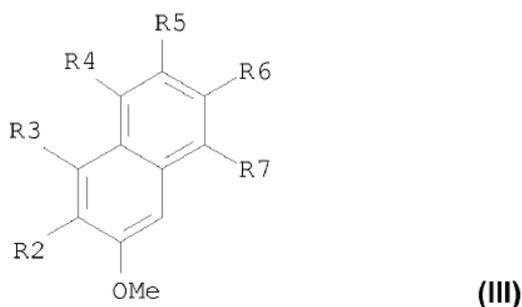
La invención abarca el procedimiento de preparación de algunos de los pro-ligandos útiles en la invención, en la que A es nitrógeno y Q es oxígeno. Preferentemente, el procedimiento de preparación del pro-ligando bidentado en el que A es nitrógeno y Q es oxígeno comprende las siguientes etapas que consisten en:

- 10 a) proporcionar un 2-metoxinaftaleno de fórmula II:

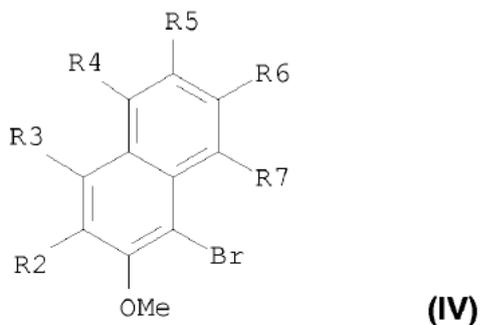


siendo R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ definidos como anteriormente

- 5 b) hacer reaccionar la fórmula II con R²X', en la que X' es un grupo saliente, en presencia de una base, preferentemente *sec*-BuLi. Cuando R² es un grupo basado en sililo, X' es preferentemente un halógeno. Cuando R² es un grupo carbonado (grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido), X' es preferentemente un halógeno, mesilato o tosilato. Se obtiene el compuesto de **fórmula III**:

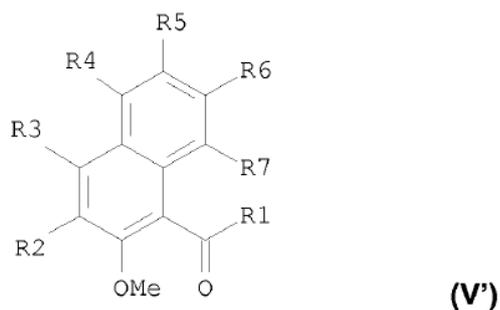


- c) hacer reaccionar la fórmula III con una fuente de bromo electrófilo, tal como *N*-bromosuccinimida o bromo Br₂, para obtener un compuesto de **fórmula IV**:



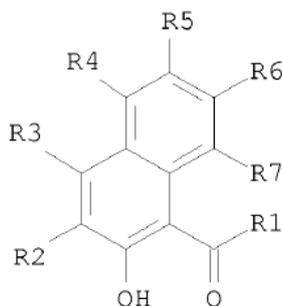
10

- d) hacer reaccionar la fórmula IV con cloruro de acilo R¹COCl, en presencia de una base, preferentemente *tert*-BuLi, para obtener un compuesto de **fórmula V'**:



en la que R¹ es un grupo arilo, alquilo, o cicloalquilo no sustituido o sustituido que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo sililo (es decir, para formar un grupo cetona);

e) desproteger el compuesto de fórmula (V) o (V') obtenido en la etapa d), preferentemente por tratamiento con BBr₃, con el fin de obtener un compuesto de **fórmula VI**:



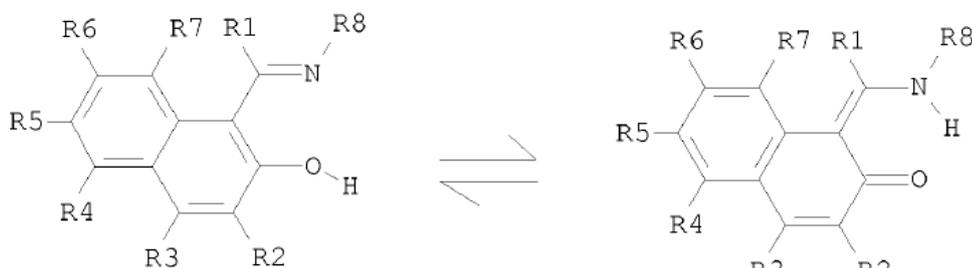
(VI)

5

Preferentemente, el compuesto de fórmula (V) o (V') obtenido en la etapa d) se purifica antes de la desprotección del grupo alcohol de la etapa e). Esto puede llevarse a cabo mediante purificación cromatográfica.

10

f) condensar el compuesto de fórmula VI con una amina R⁸-NH₂ (también conocido como condensación de base de Schiff) en presencia de cantidades catalíticas de un ácido, tal como ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH₃COOH), ácido sulfúrico (H₂SO₄), o ácido *p*-toluensulfónico (PTSA), opcionalmente en presencia de ortosilicato de tetraetilo o tetracloruro de titanio, para obtener compuestos de fórmula I y su forma tautomérica I', en la que A es nitrógeno y Q es oxígeno. La amina se selecciona preferentemente entre pentafluoroanilina (C₆F₅-NH₂) o ciclohexilamina (C₆H₁₁-NH₂). Esta etapa se lleva a cabo preferentemente en un disolvente en condiciones de reflujo.



(I)

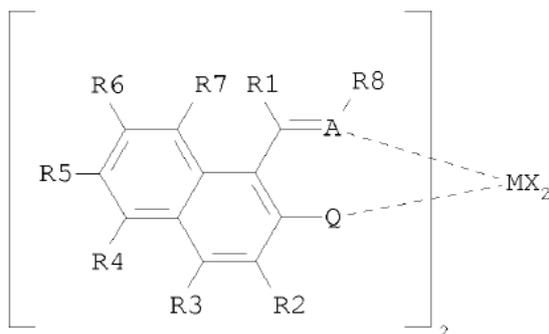
(I')

15

Una visión general de la síntesis de los ligandos en la que R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ = H, R² = SiR⁹₃ y R⁸ = se muestran en la Figura 2.

Complejo metálico

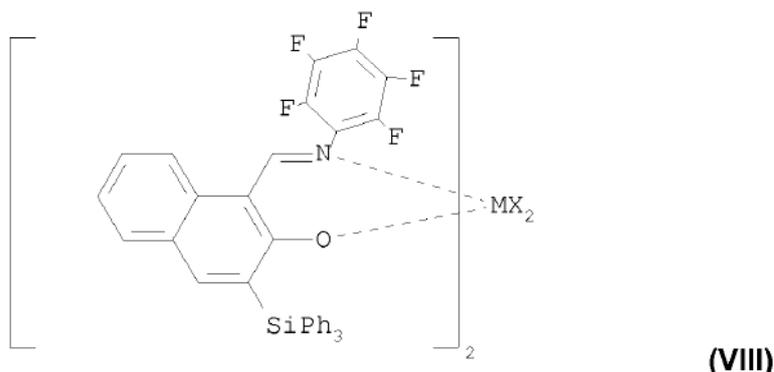
Además, la invención abarca también un complejo metálico de **fórmula VII**:



(VII)

20

R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ y A y Q tienen las mismas definiciones que anteriormente para el pro-ligando bidentado. No obstante, el siguiente complejo metálico de fórmula (VIII) se incluye expresamente:

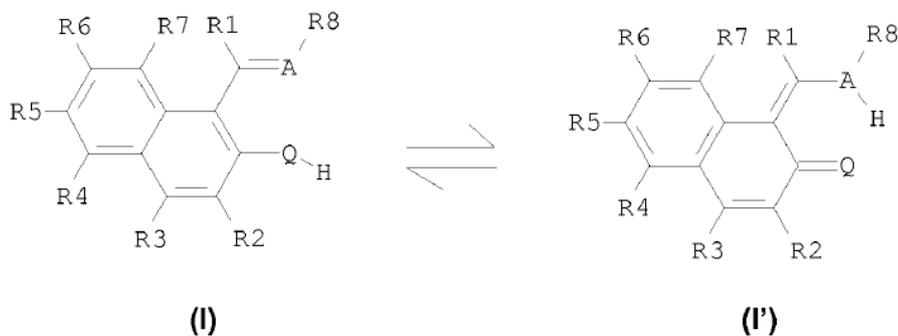


5 M es un metal del grupo 4 de la tabla periódica, preferentemente seleccionado entre titanio, circonio o hafnio. Más preferentemente M se selecciona entre titanio o circonio. Lo más preferentemente, M es titanio.

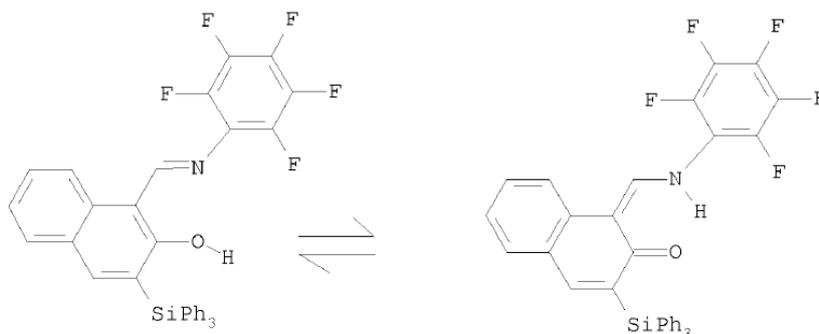
X es idéntica o diferente y se selecciona entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo, arilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un grupo amido o un grupo alcóxido. Más preferentemente, X es un átomo de halógeno, seleccionado preferentemente entre cloro, flúor o bromo. Lo más preferentemente, ambas X son átomos de cloro.

10 De este modo, lo más preferentemente, el complejo es un complejo de cloruro de titanio (IV) o un complejo de dicloruro de circonio (IV). Lo más preferentemente, el complejo es un complejo de dicloruro de titanio (IV).

El complejo metálico según la invención puede prepararse por la reacción de complejación del correspondiente pro-ligando bidentado de **Fórmula (I) o (I')** en presencia de una base, preferentemente *n*-BuLi:



15 R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ y A y Q tienen las mismas definiciones que anteriormente para el pro-ligando bidentado,



siendo expresamente incluido.

20 La reacción de complejación tiene lugar con el pro-ligando bidentado en presencia de la base con una sal metálica MX₄ en la que M y X se definen como anteriormente. Preferentemente, el pro-ligando bidentado se suspende/disuelve en un disolvente/diluyente tal como éter, preferentemente éter dietílico o tetrahidrofurano (THF).

Preferentemente, la sal metálica MX_4 se añade como una solución, tal como alcano, por ejemplo pentano, cuando M es titanio. Preferentemente, la sal metálica MX_4 se añade como un sólido, cuando M es circonio.

Dos moles del pro-ligando bidentado se usan por mol de sal metálica. Cuando se usa n-BuLi como base, se usan dos equivalentes molares de n-BuLi.

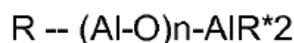
- 5 La reacción de complejación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente aproximadamente $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, durante un periodo de 1 a 24 horas. Para los complejos de titanio, se prefieren temperaturas más bajas que para los complejos de circonio.

Sistema catalizador

- 10 Además de lo anterior, la invención abarca el sistema catalizador que comprende el complejo metálico de la invención y un agente de activación.

La presente invención también desvela un sistema catalizador que comprende el complejo metálico del grupo 4 de fórmula VII y un agente de activación que tiene una acción alquilante/ionizante. Los agentes de activación adecuados son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos incluyen alquilos de aluminio, alumoxanos, preferentemente MAO, y compuestos que contienen boro, p. ej., perfluoroborato.

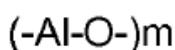
- 15 El agente de activación puede ser un alquilo de aluminio representado por la fórmula AlR^*nX_{3-n} en la que R^* es un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno. Los alquilos de aluminio preferentes son triisobutilaluminio (TIBAL) o trietilaluminio (TEAL). Estos pueden usarse en combinación con un perfluoroborato p. ej., $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ o $[Me_2NPhH][B(C_6F_5)_4]$, que se puede usar para aumentar el peso molecular de la poliolefina producida. Por ejemplo, usando una combinación de $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]/TIBAL$ o de $[Me_2NPhH][B(C_6F_5)_4]/TIBAL$.
- 20 Alternativamente, puede ser aluminoxano y comprender aluminoxanos de alquilo lineales y/o cíclicos oligoméricos representados por la fórmula



|

R^*

para aluminoxanos lineales y oligoméricos, y por la fórmula



|

R^*

- 25 para aluminoxano cíclico oligomérico, en el que n es 1-40, preferentemente 1-20, m es 3-40, preferentemente 3-20 y R^* es un grupo alquilo C1-C8 y preferentemente metilo o isobutilo.

Preferentemente, el agente de activación se selecciona entre metilaluminoxano (MAO) y etilaluminoxano. Más preferentemente, el agente de activación es MAO.

- 30 La cantidad de agente de activación se selecciona para dar una relación Al/M de 100 a 10.000, preferentemente de 200 a 4.000, más preferentemente de 500 a 3.000, lo más preferentemente de 1.000 a 5.000. La cantidad de agente de activación depende de su naturaleza.

Los agentes que contienen boro adecuados se pueden usar también para activar el complejo metálico para formar un sistema catalizador. Estos incluyen, por ejemplo, un boronato de trifenilcarbenio tal como tetrakis(pentafluorofenil) borato-trifenilcarbenio como se describe en el documento EP-A-0427696, o los de la fórmula general $[L^*H] + [B Ar^1 Ar^2 X^3 X^4]$ - como se describe en el documento EP-A-0277004 (página 6, línea 30 a página 7, línea 7).

- 35

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

5 El sistema catalizador puede comprender un depurador opcional que puede seleccionarse entre trietilaluminio, triisobutilaluminio, tris-n-octilaluminio, tetraisobutilaluminóxano, dietilcinc, aluminio de tris-n-hexilo o dietilcloroaluminio. Por lo general, el depurador se añade después de la activación del catalizador con el agente de activación.

En otra realización preferente, según la presente invención, el complejo metálico de fórmula VII se puede depositar sobre un soporte inorgánico convencional.

10 En una realización, el soporte comprende sílice y/o alúmina, preferentemente de 10 a 100 % en peso de sílice y/o preferentemente de 10 a 100 % en peso de alúmina. Alternativamente, el soporte también puede ser un soporte de activación tal como sílice alúmina fluorada. Preferentemente, el soporte está pre-impregnado con MAO antes de añadir el complejo metálico. En otra alternativa, el soporte puede comprender una sal de magnesio, preferentemente $MgCl_2$. Preferentemente, el soporte comprende de 10 a 100 % en peso de sal de magnesio.

Procedimiento de polimerización y la poliolefina

15 La invención también abarca el procedimiento de (co)-polimerización de olefinas en presencia del sistema catalizador de la invención. El procedimiento comprende las etapas que consisten en:

- a) inyectar el sistema catalizador de la invención en el reactor;
- b) inyectar las olefinas antes o después o simultáneamente con la etapa a);
- c) mantener el reactor en condiciones de polimerización;
- 20 d) recuperar la poliolefina.

La olefina es preferentemente etileno para obtener un polietileno en la etapa d) que comprende al menos 50 % en peso de fracciones de etileno.

25 Esta polimerización puede producirse en presencia de uno o más co-monómeros seleccionados entre una alfa-olefina que comprende 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente propileno o 1-hexeno, para recuperar un copolímero de etileno en la etapa d). Opcionalmente se puede añadir hidrógeno para controlar el peso molecular del polietileno.

30 El procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo en solución, en una suspensión o en la fase gaseosa. En un procedimiento en suspensión, el sistema catalizador es preferentemente soportado. El procedimiento en suspensión puede llevarse a cabo en un reactor o reactores adecuados para tales procedimientos, a saber, los reactores continuo de tanque agitado (RCTA) o reactores de bucle en suspensión (en particular los reactores en bucle llenos de líquido). La presión en el reactor puede variar de 0,5 a 50 bar, preferentemente de 5 a 25 bar, más preferentemente aproximadamente 20 bar. La temperatura de polimerización puede variar de 0 a 100 °C, preferentemente de 25 a 85 °C.

35 En particular, el sistema catalizador de la invención es particularmente adecuado para la preparación de un PEPMUA a partir de etileno. Un PEPMUA se define en la presente memoria como un homopolímero o copolímero de etileno esencialmente lineal con un peso molecular promedio en peso de al menos 1.000.000 g/mol (Da), como se obtiene a partir de mediciones de la viscosidad intrínseca (η) usando la ecuación de Margolie: $M_v = 5,37 \times 10^4 (\eta)^{1,37}$, en la que M_v se define como el promedio de peso molecular viscosimétrico.

40 Preferentemente, el PEPMUA tiene una viscosidad intrínseca de al menos 7,5 dl/g medida según la norma ASTM D2857, más preferentemente al menos 8,0 dl/g, lo más preferentemente al menos 10 dl/g.

45 Un PEPMUA se puede obtener con el presente catalizador en la fase en suspensión o solución, usando un sistema de catalizador heterogéneo (soportado) en el primer caso y un sistema de catalizador homogéneo (no soportado) en el segundo. El diluyente o disolvente de elección es un hidrocarburo, preferentemente un hidrocarburo saturado que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, tal como isobutano o hexano. En una realización específica, el diluyente o disolvente de hidrocarburo puede ser tolueno.

Debido a que el complejo metálico es un catalizador de sitio único, el PEPMUA tiene un índice de polidispersidad (distribución de peso molecular M_w/M_n) de 1 a 5, preferentemente 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3, lo más preferentemente de 1 a 2.

50 A fin de preparar un PEPMUA, la temperatura de polimerización se mantiene preferentemente lo más baja posible, de 40 a 90 °C, más preferentemente aproximadamente 50 a 80 °C, lo más preferentemente aproximadamente 60 °C. La polimerización se lleva a cabo bajo una presión de aproximadamente 5 a 25 bar, y bajo la ausencia completa de gas hidrógeno. Preferentemente, la concentración de catalizador es suficiente para recuperar un polietileno de peso

molecular ultra alto. Más preferentemente, la concentración de catalizador en el diluyente/disolvente es inferior a 0,05 mM, más preferentemente inferior a 0,03 mM.

5 Para obtener un PEPMUA desenredado como se describe por Rastogi y col. en *Macromolecules* 2011, 44, 5558-5568, el procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo en un procedimiento en solución usando el sistema catalizador de forma homogénea (es decir, no soportado) a una temperatura baja de aproximadamente 0 °C a 10 °C, preferentemente aproximadamente 5 °C y a una concentración de catalizador extremadamente baja (preferentemente inferior a 0,01 mM). De esta manera, la temperatura de polimerización es lo suficientemente baja de manera que la velocidad de cristalización es más rápida que la velocidad de polimerización. La baja concentración de sitio activo también se traduce en una minimización de la interacción entre cadenas en crecimiento. La ventaja de un PEPMUA desenredado es el mayor módulo y la resistencia de las películas y fibras fabricadas del mismo. Además, el PEPMUA desenredado se puede estirar biaxialmente, lo que es difícil, incluso imposible, con un PEPMUA enredado.

15 El PEPMUA (tanto enredado como desenredado) obtenido usando el sistema catalizador de la invención puede transformarse usando entre otras cosas algunos de los siguientes procedimientos: moldeo por compresión, extrusión por pistón, hilado en gel y sinterización. Los PEPMUA se usan para preparar películas, cintas y fibras para dispositivos biomédicos, protección balística y cuerdas para fines náuticos (p. ej., pesca y navegación), tuberías de presión, moldeo por soplado de partes de gran tamaño, láminas extruidas etc. Estas técnicas son bien conocidas en la industria de los polímeros.

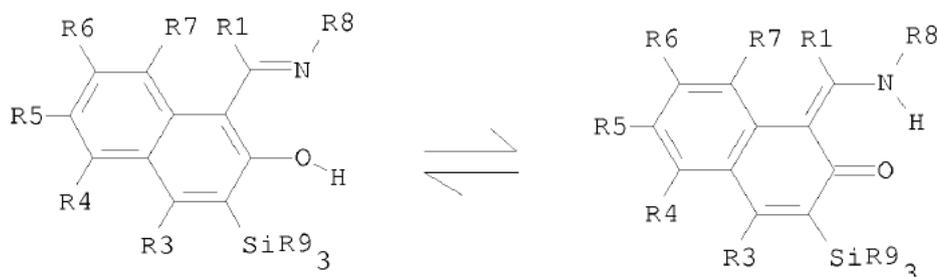
Ejemplos

20 Procedimientos generales. Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno usando técnicas de Schlenk convencionales o en una caja de guantes. Con excepción de los compuestos dados a continuación, todos los reactivos se adquirieron de proveedores comerciales y se usaron sin purificación adicional. THF, éter dietílico y tolueno se destilaron a partir de cetil benzofenona sódica; CH₂Cl₂, isopropanol y pentano se destilaron a partir de CaH₂ bajo nitrógeno.

25 **Ejemplo 1: polimerización catalítica basada en Ti para obtener un PEPMUA**

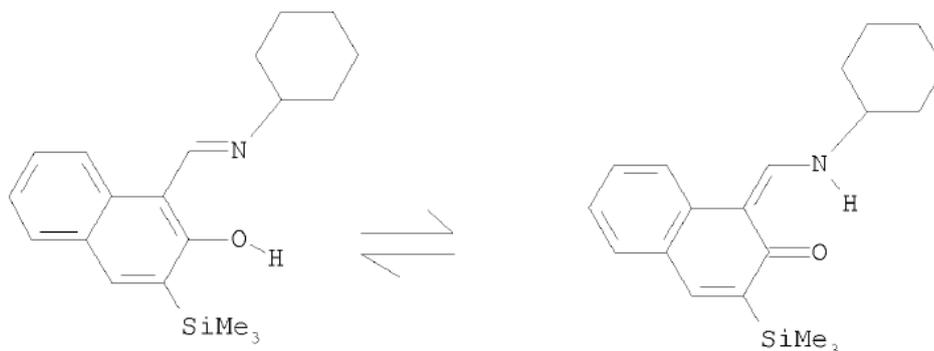
Síntesis del ligando

Ligandos (NI) bidentados de iminonaftol:

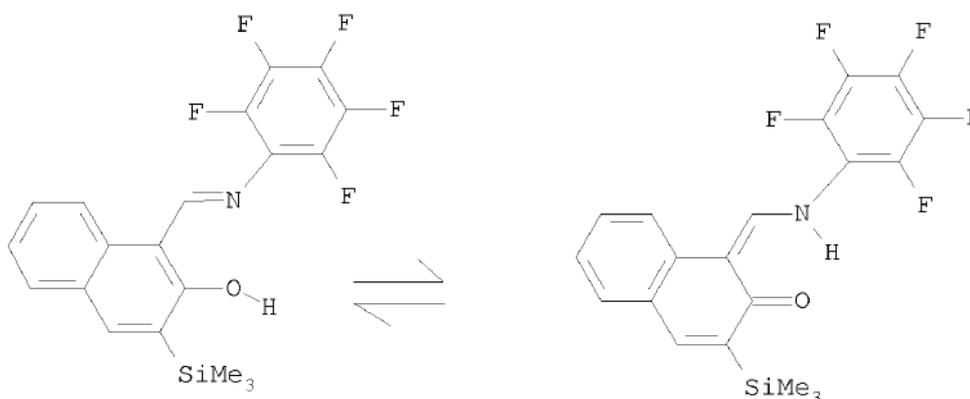


30 abreviados como NI(SiR⁹₃-R⁸) en el que NI representa naftoxiimina, se sintetizaron con los rendimientos presentados a continuación. La síntesis se llevó a cabo según el esquema proporcionado en la Figura 2, en analogía con el esquema proporcionado en el documento WO2009/133026, que describe en particular la síntesis de tales ligandos a partir de 2-metoxinaftaleno, en el que en el producto final R² era SiPh₃ y R⁸ es una alfa-quinolina, un CH₂-(2-piridil) o un grupo C₆F₅. Los procedimientos correspondientes se usaron para obtener los nuevos ligandos de NI que tienen SiMe₃ como R² y/o C₆H₁₁ como R⁸.

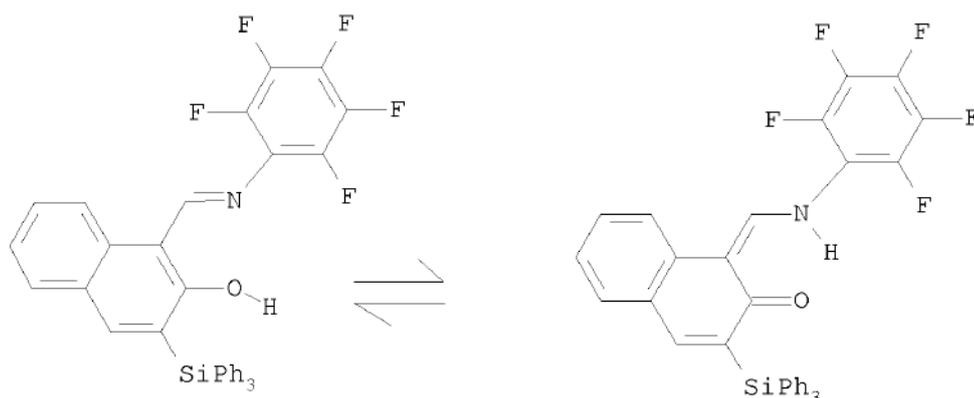
35 Ligando A: NI(SiMe₃-C₆H₁₁) 82 %



Ligando B: $\text{Ni}(\text{SiMe}_3\text{-C}_6\text{F}_5)$ 84 %



Ligando C: $\text{Ni}(\text{SiPh}_3\text{-C}_6\text{F}_5)$ 77 %



5

Antes de la desprotección del alcohol (etapa e como se reivindica), el producto de la etapa d) (compuesto de fórmula V como se reivindica), se purificó por purificación cromatográfica para aislar el producto intermedio de alcohol protegido antes de la desprotección.

10 La etapa final en la síntesis fue la reacción de condensación de base de Schiff de los naftoxialdehídos y amina, a saber, pentafluoroanilina o ciclohexilamina para obtener los ligandos en los que $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{R}^8 = \text{C}_6\text{H}_{11}$ respectivamente. En el primer caso, se usó *paratoluenosulfónico* como un catalizador en tolueno a reflujo bajo eliminación azeotrópica de agua mientras que para la alquilamina proporcionó los productos en metanol a reflujo sin la necesidad de un catalizador. Por lo tanto, tres ligandos de Ni diferentes ($\text{SiR}_3\text{-R}^8$) se sintetizaron con éxito con un rendimiento del 77-84 %.

15

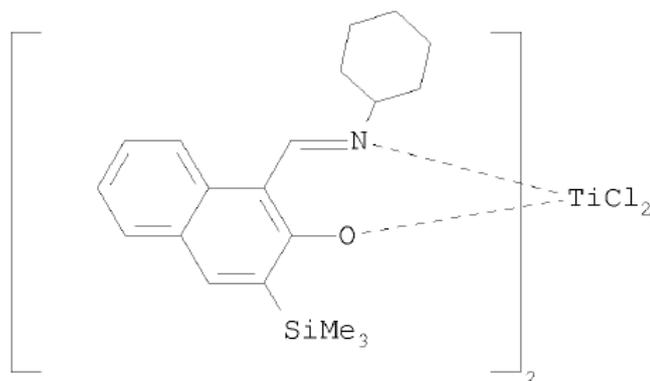
Síntesis del complejo metálico

La complejación de metales de los ligandos de naftoxi-imina se investigó con titanio (Figura 3). La desprotonación del ligando con *n*-butil-litio seguido por reacción con un equivalente medio de los correspondientes precursores de metal de tetracloro dio lugar a la formación de **Complejos A, B y C** $[(\text{Ni}(\text{SiR}^9\text{-R}^8))_2\text{TiCl}_2]$ en moderado a buen rendimiento.

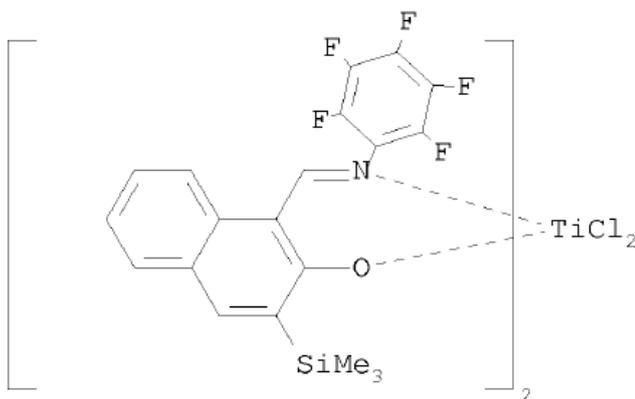
- 5 **Síntesis de Complejos A, B y C** $[(\text{Ni}(\text{SiR}^9\text{-R}^8))_2\text{TiCl}_2]$. Se añadió *n*-butil-litio (2 eq.) gota a gota a los correspondientes ligandos A, B y C de iminonaftol (2 eq.) en éter dietílico a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó durante 2 h calentándolo a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se enfrió a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y una solución de TiCl_4 (1 eq.) se añadió en pentano gota a gota. La suspensión resultante se agitó durante la noche calentándolo a temperatura ambiente. Los disolventes se eliminaron al vacío y el residuo se disolvió en diclorometano. LiCl se separó por centrifugación y el disolvente se eliminó al vacío. Los sólidos de color marrón rojizo resultantes se lavaron con una cantidad mínima de pentano.

Se obtuvieron los siguientes resultados analíticos:

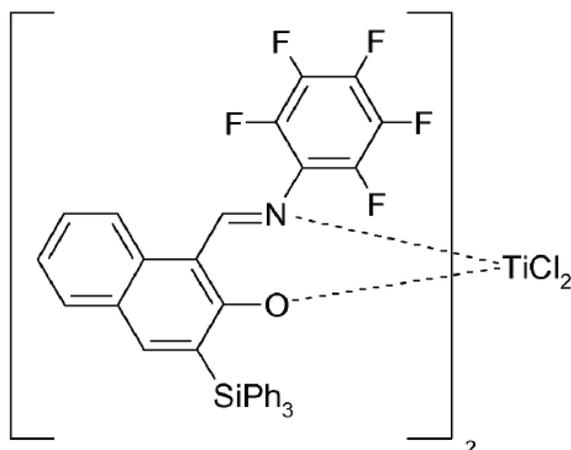
- 15 **Complejo A** $[(\text{Ni}(\text{SiMe}_3\text{-C}_6\text{H}_4))_2\text{TiCl}_2]$ Rendimiento: 580 mg (98 %). $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 0,62 (s, SiMe_3 , 9H), 0,86-2,22 (m, CH_2 ciclohexilo, 10H), 3,93 (m, CH ciclohexilo, 1 H), 7,45 (t, $J = 7,5\text{ Hz}$, Nph, 1 H), 7,59 (t, $J = 7,5\text{ Hz}$, Nph, 1 H), 7,89 (d, $J = 7,5\text{ Hz}$, Nph, 1 H), 7,96 (d, $J = 7,5\text{ Hz}$, Nph, 1 H), 8,20 (s, Nph, 1 H), 9,00 (s, CH imina, 1 H). $^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 1,3 (SiMe_3), 16,2, 25,0, 27,6, 27,9, 29,2, 33,9, 36,5, 36,9, 37,4, 67,8, 118,9, 122,0, 126,9, 130,9, 131,5, 133,2, 136,1, 146,2, 160,5, 167,9.



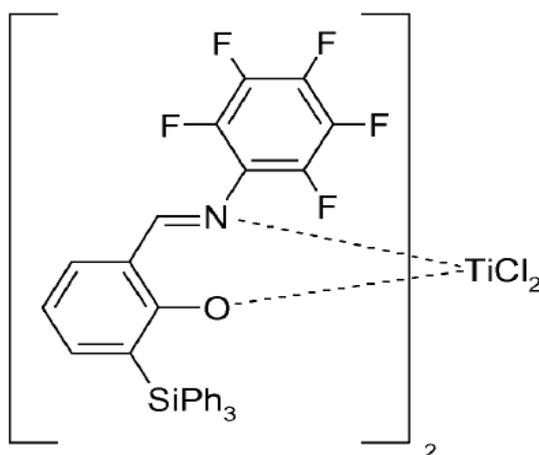
- 20 **Complejo B** $[(\text{Ni}(\text{SiMe}_3\text{-C}_6\text{F}_5))_2\text{TiCl}_2]$ Rendimiento: 288 mg (40 %). $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 0,42 (s, SiMe_3 , 9H), 7,54 (t, $J = 5,5\text{ Hz}$, Nph, 1H), 7,65 (t, $J = 5,0\text{ Hz}$, Nph, 1 H), 7,91 (vt, $J = 8,5\text{ Hz}$, Nph, 2H), 8,28 (s, Nph, 1 H), 9,01 (s, CH imina, 1 H). $^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 1,2 (SiMe_3), 115,5, 119,6, 126,0, 129,4, 130,2, 130,3, 131,2, 134,24, 167,9, 170,0.



- 25 **Complejo C** $[(\text{Ni}(\text{SiPh}_3\text{-C}_6\text{F}_5))_2\text{TiCl}_2]$ Rendimiento: 390 mg (71 %). $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 7,05-7,96 (m, SiPh_3 + Nph, 20H), 9,27 (s, CH imina, 1H).



Complejo X (fuera de la invención) $[\{ \text{FI}(\text{SiPh}_3\text{-C}_6\text{F}_5) \}_2 \text{TiCl}_2]$ en la que FI representa fenoxiimina.



Preparación de polietileno de peso molecular ultra alto

- 5 El potencial de los catalizadores de Ni de complejos A, B y C en presencia del co-catalizador de MAO para la preparación de un PEPMUA se evaluó en un reactor en paralelo en condiciones que favorecen un peso molecular alto (20 bar C₂, 60 °C, ausencia de H₂). Los resultados se representan en la Tabla 1 a continuación. Las mediciones de viscosidad intrínseca se han usado para determinar el peso molecular de las resinas producidas según la norma ASTM D2857.
- 10 Las reacciones se realizaron en hexano, así como en tolueno para estudiar el efecto del disolvente. Para los catalizadores de Ni de **complejos de A, B y C**, las actividades en hexano son más altas en aproximadamente un 20-50 %. Asimismo, el peso molecular es generalmente más alto en hexano; por lo tanto, los hidrocarburos saturados parecen ser el disolvente de elección para la alta actividad y el peso molecular con estos catalizadores.
- 15 La concentración del catalizador desempeña un papel importante en el procedimiento de polimerización para obtener un PEPMUA en particular, que está en línea con el carácter de polimerización viva de estos catalizadores, ya que la concentración del catalizador tenía que mantenerse por debajo de 1 μmol con el fin de obtener una viscosidad intrínseca superior a 7,5 dl/g (véase la entrada 5 a continuación que usa una concentración más alta de catalizador).
- 20 Los sustituyentes de catalizador también desempeñan un papel de ajuste de las propiedades catalíticas. Los complejos de Ni **B** y **C** que contienen un grupo C₆F₅ proporcionan los pesos moleculares más altos. Tal efecto se puede explicar tentativamente por una interacción C-F entre la cadena en crecimiento y el ligando prohibiendo así la beta eliminación. El tamaño del sustituyente SiR₃ conduce a pesos moleculares ligeramente más altos cuando se pasa de SiMe₃ a SiPh₃ (entradas 3 y 6).
- 25 Para fines comparativos, se cree que el uso del complejo **X** en las condiciones indicadas en la Tabla 1 dará lugar a la formación de un polietileno con una viscosidad intrínseca inferior a 7,5 dl/g.

Tabla 1. Polimerización de etileno usando complejos de titanio NI A, B y C en un reactor en paralelo.^a

Entrada	Catalizador complejo Ti	Cantidad catalizador (μmol)	Disolvente	Rendimiento (g)	Actividad (kg PE/mmol Ti x h)	Viscosidad intrínseca (dl/g)	M_v^b (kDa)
1	A	0,64	Hexano	0,77	$1,19 \pm 0,27$	11,0	1.913
2	A	0,64	Tolueno	0,51	$0,79 \pm 0,06$	7,7	1.124
3	B	0,72	Hexano	1,34	$1,84 \pm 0,13$	11,6	2.070
4	B	0,72	Tolueno	1,01	$1,40 \pm 0,07$	14,2	2.798
5	C	1,15	Hexano	1,25	$1,09 \pm 0,15$	2,8	249
6	C	0,68	Hexano	0,73	$1,07 \pm 0,17$	15,9	3.312
7	C	0,68	Tolueno	0,46	$0,68 \pm 0,02$	8,6	1.326
8	X	0,68	Hexano	n.d	n.d	<7,5	n.d

^a Condiciones: 20 bar C₂H₄, 1.000 rpm, 60 min, 20 ml de disolvente, MAO al 30 % Al/M = 2.000. Las actividades son medias de los tres o cuatro ensayos.

^b Peso medio molecular viscosímetro M_v obtenido a partir de la viscosidad intrínseca usando la ecuación de Margolie.

n.d.: no determinado

La distribución de peso molecular M_w/M_n medido por CPE o reometría en estado fundido (RDA) se comprende entre 1 y 5 debido a la naturaleza de un sitio único del sistema catalizador.

- 5 Cuando el rendimiento de los catalizadores de NI desarrollados recientemente se compara con otros catalizadores de sitio único que proporcionan un PEPMUA (como se desvela por ejemplo en Jones Jr. y col. *Inorg. Chim. Acta* 2010, 364, 275-281 y por Fujita y col. *Adv. Synth. Catal.* 2002, 344, 477-493), los resultados son prometedores. Con respecto a los catalizadores de fenoxi-imina previamente conocidos, incluso un ajuste puede ahora llevarse a cabo para optimizar la actividad del catalizador y obtener pesos moleculares más altos. Debido a la síntesis modular de catalizadores de titanio de naftoxi-imina y un gran número de posibilidades para sustituir el esqueleto de naftilo, tal ajuste será a la vez fácil y factible para proporcionar sistemas mejorados.
- 10

Ejemplo 2: Polimerización catalítica basada en Zr para obtener PE

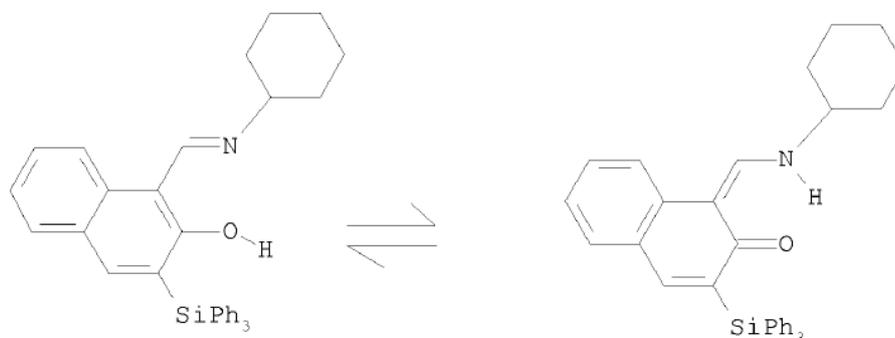
Los experimentos también se llevaron a cabo para preparar polietileno a partir de sistemas catalizadores a base de circonio según la invención.

Síntesis del ligando

- 15 Se usaron los mismos procedimientos descritos para el Ejemplo 1.

Además del Ligando C, se sintetizó un ligando adicional.

Ligando D: NI(SiPh₃-C₆H₁₁) con 91 % de rendimiento:



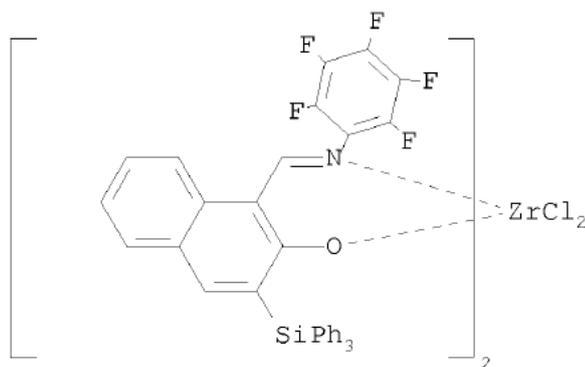
Síntesis del complejo metálico

- 20 **Síntesis de complejos 5-6** $[(\text{NI}(\text{SiR}_3\text{-Ar}))_2\text{ZrCl}_2]$. Se añadió *n*-butil-litio (2 eq.) gota a gota al correspondiente ligando C o D de iminonaftol (2 eq.) en éter dietílico a -78 °C y se agitó durante 2 h calentándolo a ta. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se suspendió en pentano. ZrCl₄ (1 eq.) se añadió y la suspensión se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La suspensión amarilla resultante se filtró y el residuo se lavó con pentano y se

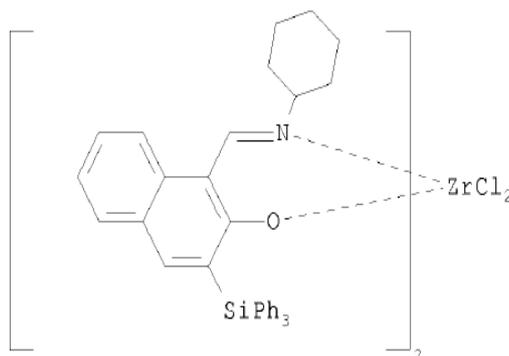
disolvió en diclorometano. LiCl se eliminó por centrifugación y el disolvente se eliminó al vacío para obtener el producto como un sólido amarillo.

Los siguientes complejos D y E metálicos de Zr se prepararon respectivamente con Ligandos C y D:

- 5 **Complejo D** $[\{\text{Ni}(\text{SiPh}_3\text{-C}_6\text{F}_5)\}_2\text{ZrCl}_2]$ Rendimiento: 462 mg (80 %). Los complejos de circonio dieron espectros de ^1H y ^{13}C RMN que eran cualitativamente idénticos a los complejos de titanio correspondientes, sin embargo, se observó alguna línea de ensanchamiento que indica una coordinación más flexible del ligando.



Complejo E $[\{\text{Ni}(\text{SiPh}_3\text{-C}_6\text{H}_{11})\}_2\text{ZrCl}_2]$ Rendimiento: 278 mg (49 %).



10 Preparación de polietileno

El potencial de los catalizadores de Ni de complejos D y E de Zr en presencia de co-catalizador MAO para la preparación de PE se evaluó en un reactor en paralelo en condiciones de 20 bar C_2 , 60 °C en ausencia de H_2 . Los resultados se representan en la Tabla 2 a continuación. Las mediciones de viscosidad intrínseca se han usado como anteriormente para determinar el peso molecular de las resinas producidas según la norma ASTM D2857.

- 15 Se añadió la concentración del catalizador a una concentración superior a 1 μmol con el fin de obtener una viscosidad intrínseca inferior a 7,5 dl/g. Como se ha descrito anteriormente, las concentraciones de catalizador más bajas favorecen la preparación de un PEPMUA, que no estaba previsto en la presente memoria.

Tabla 2. Polimerización de etileno usando complejos D y E de circonio Ni en un reactor paralelo.^a

Entrada	Catalizador Complejo Zr	Cantidad catalizador (μmol)	Disolvente	Rendimiento (g)	Actividad (kg PE/mmol Zr x h)	Viscosidad intrínseca (dl/g)	M_v^b (kDa)
8	D	1,02	Hexano	1,34	$1,31 \pm 0,49$	1,7	118
9	E	1,38	Hexano	1,52	$1,10 \pm 0,09$	2,4	198

^a Condiciones: 20 bar C_2H_4 , 1.000 rpm, 60 min, 20 ml de disolvente, MAO al 30 % Al/M = 2.000. Las actividades son medias de los tres o cuatro ensayos.

^b Peso medio molecular viscosímetro obtenido a partir de la viscosidad intrínseca usando la ecuación de Margolie.

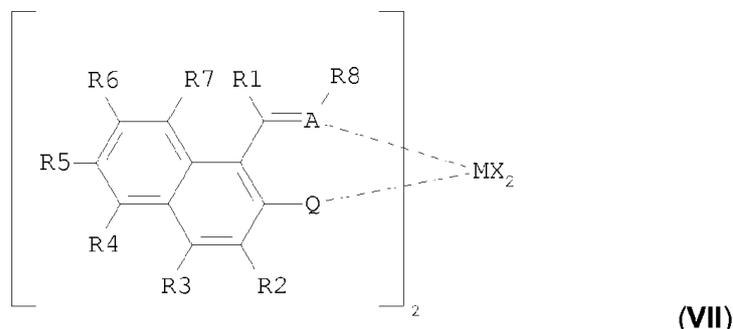
La distribución del peso molecular Mw/Mn medido por CPG se comprende entre 1 y 5 debido a la naturaleza de un sitio único del sistema catalizador.

Conclusión de los ejemplos

- 5 Se ha demostrado que el sistema de catalizadores de la invención es adecuado para la preparación de polietileno y, en particular, de polietileno de peso molecular ultra alto.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo metálico de fórmula VII



5 en la que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo sililo, en el que dos o más de dichos grupos pueden vincularse entre sí para formar uno o más anillos,

10 en la que Q es un átomo seleccionado entre el grupo 16, preferentemente entre oxígeno o azufre, en la que A es un átomo seleccionado entre el grupo 15, preferentemente entre nitrógeno o fósforo, en la que R^2 se selecciona independientemente entre un grupo arilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que tiene de 3 a 12 átomos de carbono,

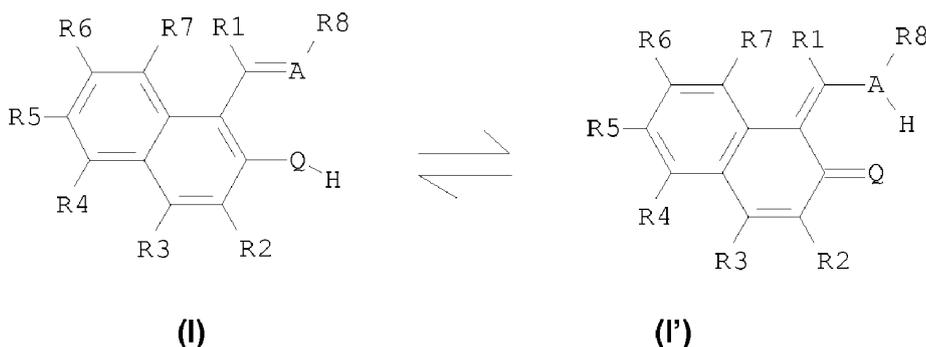
o entre $Z(R^9)_3$ en la que Z es un átomo seleccionado entre el grupo 14 de la tabla periódica, preferentemente entre carbono o silicio, y cada R^9 se selecciona independientemente entre hidrógeno, un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido, grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,

15 con la restricción de que R^2 es un grupo voluminoso, al menos tan voluminoso estéricamente como *tert*-butilo, en la que R^8 es un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,

20 y en la que M es un metal del grupo 4 de la tabla periódica, seleccionado preferentemente entre titanio, circonio o hafnio, en la que cada X es idéntica o diferente y es un átomo de halógeno, preferentemente cloro, flúor o bromo, un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un grupo amido o un grupo alcóxido.

2. El complejo metálico de la reivindicación 1, en el que ambas X son cloro, flúor o bromo, preferentemente cloro.

3. Un procedimiento de preparación del complejo metálico de la reivindicación 1 o 2 por una reacción de complejación del pro-ligando bidentado de fórmula (I) o (I') en presencia de una base, preferentemente n-BuLi:



25 en las que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo sililo, en el que dos o más de dichos grupos pueden vincularse entre sí para formar uno o más anillos,

30 en la que Q es un átomo seleccionado entre el grupo 16, preferentemente entre oxígeno o azufre, en la que A es un átomo seleccionado entre el grupo 15, preferentemente entre nitrógeno o fósforo, en la que R^2 se selecciona independientemente entre un grupo arilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o entre $Z(R^9)_3$ en la que Z es un átomo seleccionado entre el grupo 14 de la tabla periódica, y cada R^9 se selecciona independientemente entre un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,

con la restricción de que R^2 es al menos tan voluminoso estéricamente como *tert*-butilo,

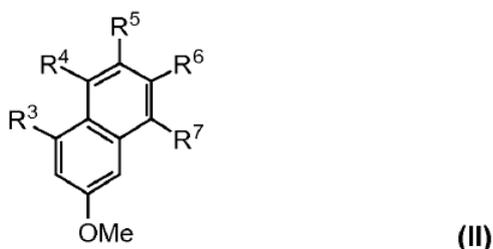
35 en la que R^8 es un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,

con una sal metálica MX_4 ,

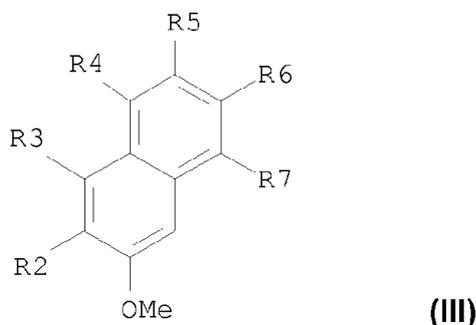
en la que M es un metal del grupo 4 de la tabla periódica, seleccionado preferentemente entre titanio, circonio o

hafnio, y en la que cada X es idéntica o diferente y es un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, flúor o bromo, un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un grupo amido o un grupo alcóxido.

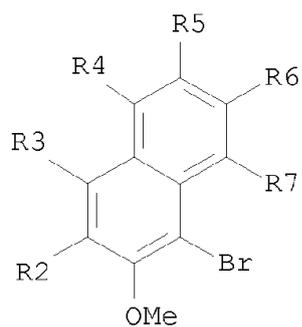
- 5 4. Un sistema catalizador que comprende el complejo metálico de la reivindicación 1 o 2 y un agente de activación seleccionado entre alquilo de aluminio, compuestos que contienen boro o aluminóxano, preferentemente metilaluminóxano (MAO).
5. El sistema catalizador de la reivindicación 4, en el que el sistema catalizador está soportado sobre un soporte inorgánico, que comprende preferentemente sílice, o sobre un soporte de sal de magnesio, que comprende preferentemente $MgCl_2$.
- 10 6. Un procedimiento de preparación de poliolefinas por (co)-polimerización de olefinas, y opcionalmente de co-monómeros, que comprende las etapas que consisten en:
- 15 a. inyectar el sistema catalizador de la reivindicación 4 o 5 en el reactor;
 b. inyectar las olefinas antes o después o simultáneamente con la etapa a);
 c. mantener el reactor en condiciones de polimerización;
 d. recuperar la poliolefina.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el monómero es etileno y cualquier co-monómero se selecciona entre una alfa-olefina que comprende 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente propileno o 1-hexeno para recuperar un polietileno en la etapa d).
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la concentración de catalizador es inferior a 0,05 mM para recuperar un polietileno de peso molecular ultra alto que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 7,5 dl/g medida según la norma ASTM D2857.
9. Polietileno de peso molecular ultra alto que puede obtenerse según el procedimiento de la reivindicación 8, en el que el polietileno de peso molecular ultra alto tiene un índice de polidispersidad de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3.
10. Un procedimiento de preparación de un pro-ligando bidentado que comprende las etapas que consisten en:
- 25 a) proporcionar un 2-metoxinaftaleno de fórmula II:



b) hacer reaccionar la fórmula II con R^2X' , en la que X' es un grupo saliente, en presencia de una base, preferentemente $sec-BuLi$, para obtener un compuesto de fórmula III.

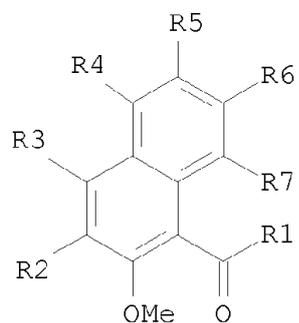


- 30 c) hacer reaccionar la fórmula III con una fuente de bromo electrófilo, tal como N-bromosuccinimida o bromo Br_2 , para obtener un compuesto de fórmula IV:



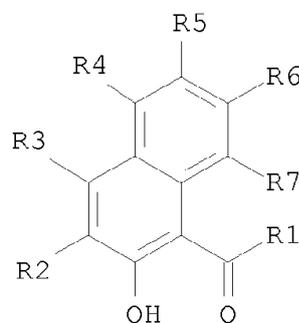
(IV)

d) hacer reaccionar la fórmula IV con un cloruro de acilo R^1COCl , en presencia de una base, preferentemente *tert*-BuLi, para obtener un compuesto de fórmula V':



(V')

- 5 en la que R^1 es un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo no sustituido o sustituido que comprende 1 a 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo sililo;
e) desproteger el compuesto obtenido en la etapa d), preferentemente por tratamiento con BBr_3 , con el fin de obtener un compuesto de fórmula VI:



(VI)

- 10 f) condensar el compuesto de fórmula VI con una amina R^8-NH_2 en presencia de cantidades catalíticas de un ácido, tal como ácido fórmico ($HCOOH$), ácido acético (CH_3COOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4) o ácido p-toluensulfónico (PTSA), opcionalmente en presencia de ortosilicato de tetraetilo o tetracloruro de titanio, para obtener compuestos de fórmula I y su forma tautomérica I', que es un pro-ligando bidentado, en la que A es nitrógeno y Q es oxígeno.

15

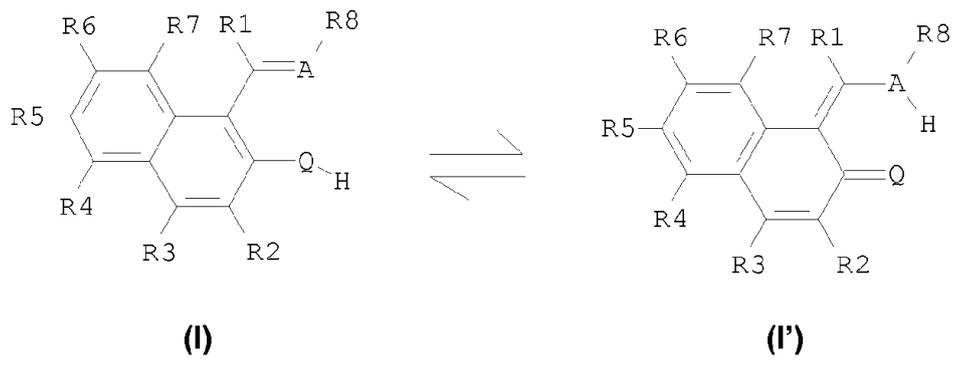


Figura 1

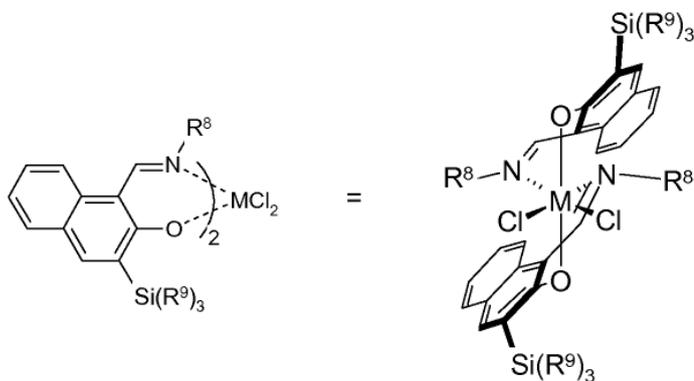


Figura 2

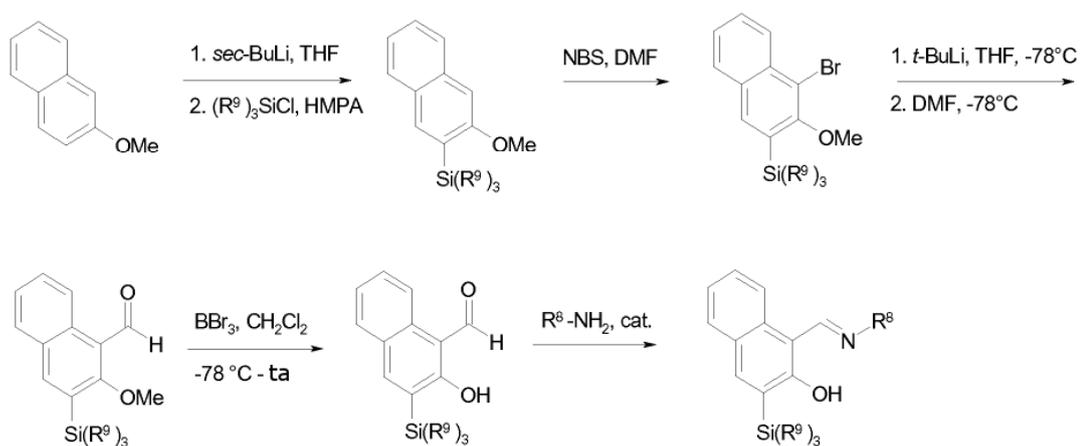


Figura 3

