

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 586**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013 PCT/US2013/073976**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14105411**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13811736 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2938643**

54 Título: **Sistemas catalizadores para polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

27.12.2012 US 201261746151 P

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

26.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLOSIN, JERZY;
FIGUEROA, RUTH;
THOMAS, PULIKKOTTIL J.;
DEMIRORS, MEHMET;
DESJARDINS, SYLVIE;
KAPUR, MRIDULA y
FONTAINE, PHILIP P.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 665 586 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistemas catalizadores para polimerización de olefinas

Campo de la Invención

5 La invención inmediata se refiere a procatalizadores y sistemas catalizadores para polimerización de olefinas, polímeros con base olefínica polimerizados con ellos, artículos fabricados de esos polímeros y procedimiento para producir los mismos.

Antecedentes de la invención

10 Se producen polímeros con base olefínica tales como polietileno y/o polipropileno por varios sistemas catalizadores. La selección de dichos sistemas catalizadores usados en el procedimiento de polimerización de los polímeros con base olefínica es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de dichos polímeros con base olefínica.

15 Se conoce el polietileno para uso en la fabricación de una amplia variedad de artículos. El procedimiento de polimerización de polietileno puede variarse en una serie de aspectos para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes con diferentes propiedades físicas que hacen las diversas resinas adecuadas para uso en diferentes aplicaciones. Se sabe, en general, que el polietileno puede producirse en reactores de bucle de fase disolución en los que el monómero de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina, que tienen típicamente de 3 a 10 átomos de carbono, circulan en presencia de uno o más sistemas catalizadores a presión por un reactor de bucle mediante una bomba de circulación. Están presentes monómeros de etileno y uno o más comonómeros opcionales en un diluyente líquido, tal como un alcano o isoalcano, por ejemplo, isobutano. También puede añadirse hidrógeno al reactor. Los sistemas catalizadores para producir polietileno pueden comprender típicamente un sistema catalítico a base de cromo, un sistema catalítico de Ziegler Natta y/o un sistema catalítico molecular (metalloceno o no metalloceno). Los agentes reaccionantes en el diluyente y el sistema catalítico circulan a una temperatura de polimerización elevada por el reactor de bucle produciendo de ese modo homopolímero y/o copolímero de polietileno dependiendo de si están presentes o no uno o más comonómeros. Se retira de manera periódica o de manera continua, parte de la mezcla de reacción, incluyendo el producto de polietileno disuelto en el diluyente, junto con etileno no reaccionado y uno o más comonómeros opcionales, del reactor de bucle. La mezcla de reacción cuando se retira del reactor de bucle puede ser tratada para retirar el producto de polietileno del diluyente y los agentes reaccionantes no reaccionados, reciclándose de nuevo el diluyente y los agentes reaccionantes no reaccionados típicamente de vuelta al reactor de bucle. Alternativamente, la mezcla de reacción puede enviarse a un segundo reactor, por ejemplo, reactor de bucle, conectado en serie con el primer reactor de bucle donde puede producirse una segunda fracción de polietileno.

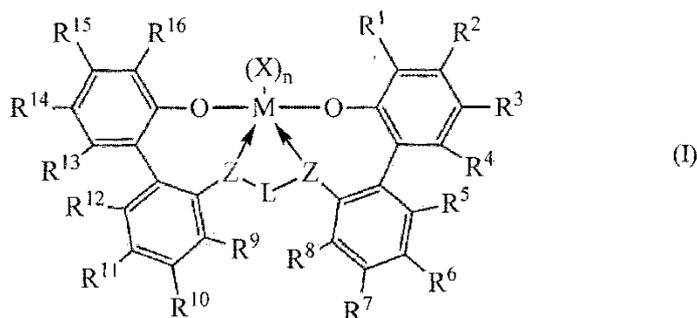
25 La patente internacional WO-A-2011/146044 describe un procedimiento que polimeriza de manera selectiva etileno en presencia de una alfa-olefina y un complejo metal-ligando (procatalizador) y catalizador útil en dichos procedimientos y composiciones relacionadas.

35 A pesar de los esfuerzos investigadores en el desarrollo de sistemas catalizadores adecuados para polimerización de poliolefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, aún hay la necesidad de un procatalizador y un sistema catalítico que presenten alta selectividad a etileno a temperaturas de reacción superiores; por tanto, facilitando la producción de polímeros de peso molecular superior a temperaturas de reacción relativamente superiores. Adicionalmente, a pesar de los esfuerzos investigadores en el desarrollo de poliolefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, con propiedades mejoradas, aún hay la necesidad de un polietileno con propiedades mejoradas.

Compendio de la invención

La invención inmediata proporciona procatalizadores y sistemas catalizadores para polimerización de olefinas, polímeros con base olefínica polimerizados con los mismos, y procedimiento para producir los mismos.

45 En una realización, la invención inmediata proporciona un procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (I):



en donde:

M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4 y

n es un número entero de desde 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente y

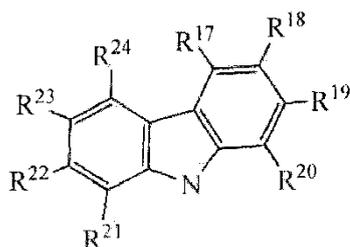
5 cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico y

X y n se escogen de tal forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en general, neutro y

cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o P-hidrocarbilo (C₁-C₄₀) y

10 L es hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀), donde el hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono uniendo los átomos Z en la fórmula (I) (a que se une L) y el heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos a 10 átomos uniendo los átomos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal ligadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono, O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o está ausente y

15 R¹⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y combinación de los mismos y en donde al menos R¹, R¹⁶ o ambos comprenden fórmula (II), y preferiblemente R¹ y R¹⁶ son iguales;



20 Cuando R²² es H, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

25 Cuando R¹⁹ es H, entonces R²² es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; preferiblemente, R²² y R¹⁹ son ambos un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

30 Cuando R⁸ es H, entonces R⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

35 Cuando R⁹ es H, entonces R⁸ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; preferiblemente, R⁸ y R⁹ son ambos un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

40 Opcionalmente, dos o más grupos R (por ejemplo, de R⁹⁻¹⁵, R⁹⁻¹³, R⁹⁻¹², R²⁻⁸, R⁴⁻⁸, R⁵⁻⁸) pueden combinarse en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo átomos de hidrógeno.

Cada grupo arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenilo y heterohidrocarbilenilo está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R^S.

45 Cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, polifluorosustitución, perfluorosustitución, alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-

RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- o R₂NC(O)- o dos de los R^S se toman juntos para formar un alquileo (C₁-C₁₈) no sustituido, en donde cada R es independientemente un alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido.

Opcionalmente, dos o más grupos R (por ejemplo, de R¹⁷⁻²⁴, R¹⁷⁻²⁰, R²⁰⁻²⁴) pueden combinarse en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo los átomos de hidrógeno.

5 En otra realización, la invención inmediata proporciona un sistema catalítico que comprende procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (I), como se describió anteriormente y uno o más cocatalizadores.

En otra realización, la presente invención proporciona un polímero con base olefínica que comprende la reacción de polimerización de una o más α-olefinas en presencia de al menos uno o más sistemas catalizadores inventivos y opcionalmente otro u otros sistemas catalizadores en uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, en serie o combinaciones de los mismos.

En otra realización, la presente invención proporciona un método para producir un polímero con base olefínica que comprende las etapas de: (1) proporcionar al menos uno o más sistemas catalizadores inventivos y opcionalmente otro u otros sistemas catalizadores; (2) polimerizar una o más α-olefinas en presencia de al menos uno o más sistemas catalizadores inventivos y opcionalmente otro u otros sistemas catalizadores en uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, en serie o combinaciones de los mismos y (3) producir de ese modo un polímero con base olefínica.

En otra realización, la presente invención proporciona un artículo que comprende el polímero con base olefínica inventivo ya descrito.

Breve descripción de los dibujos

20 Para los fines de ilustración de la invención, se muestra en los dibujos una forma que resulta ejemplar; se entiende, no obstante, que esta invención no está limitada a las configuraciones concretas e ilustraciones mostradas.

Las **figs. 1-20** ilustran las fórmulas 1-20, respectivamente.

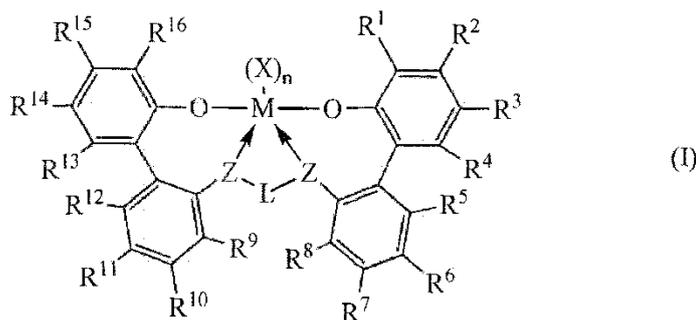
Descripción detallada de la invención

25 La invención inmediata proporciona procatalizadores y sistemas catalizadores para polimerización de olefinas, polímeros con base olefínica polimerizados con los mismos y un procedimiento para producir los mismos.

El sistema catalítico según la presente invención comprende un componente de procatalizador y un componente de cocatalizador.

Componente de procatalizador

El componente de procatalizador según la presente invención comprende un complejo metal-ligando de fórmula (I):



30 en donde:

M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4 y

n es un número entero de desde 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente y

35 cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que sea neutro, monoaniónico o dianiónico y

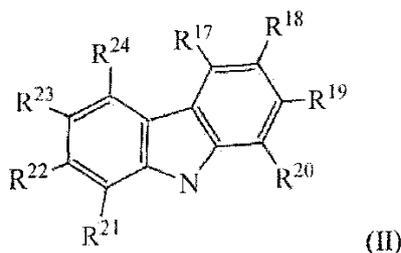
X y n se escogen de tal forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en total, neutro y

cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o P-hidrocarbilo (C₁-C₄₀) y

L es hidrocarbilenlo (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenlo (C₃-C₄₀), en donde el hidrocarbilenlo (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono uniendo los átomos Z en la fórmula (I) (a que se une L) y el heterohidrocarbilenlo (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos a 10 átomos uniendo los átomos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal ligadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenlo (C₃-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono, O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o está ausente y

R¹⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y combinación de los mismos.

R¹, R¹⁶ o ambos comprenden la fórmula (II), y preferiblemente R¹ y R¹⁶ son iguales, y



Cuando R²² es H, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno o

Cuando R¹⁹ es H, entonces R²² es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno o

Preferiblemente, R²² y R¹⁹ son ambos un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno y

Cuando R⁸ es H, entonces R⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno o cuando R⁹ es H, entonces R⁸ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno o

Preferiblemente, R₈ y R₉ son ambos un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno y

Opcionalmente dos o más grupos R (de R⁹⁻¹³ o R⁴⁻⁸) pueden combinarse en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo átomos de hidrógeno.

Cada grupo arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenlo y heterohidrocarbilenlo está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R^S y

cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, polifluorosustitución, perfluorosustitución, alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- o R₂NC(O)- o dos de los R^S se toman juntos para formar un alquilenlo (C₁-C₁₈) no sustituido, en donde cada R es independientemente un alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido.

Opcionalmente dos o más grupos R (de R²⁰⁻²⁴) pueden combinarse en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo átomos de hidrógeno.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención emplea uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I), que se describe en la presente memoria usando la terminología de grupo químico convencional. Cuando se usa para describir determinados grupos químicos que contienen átomos de carbono (por ejemplo, alquilo (C₁-C₄₀)), la expresión entre paréntesis (C₁-C₄₀) se puede representar por medio de la forma "(C_x-C_y)", que significa que la versión no sustituida del grupo químico comprende de un número x de átomos de carbono a un número y de átomos de carbono, en donde cada x e y, de forma independiente, es un número entero como se describe para el

grupo químico. La versión de R^s sustituida del grupo químico puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la naturaleza de R^s. De este modo, por ejemplo, un alquilo (C₁-C₄₀) no sustituido contiene de 1 a 40 átomos de carbono (x = 1 e y = 40). Cuando el grupo químico está sustituido por uno o más sustituyentes R^s que contienen átomos de carbono, el grupo químico (C_x-C_y) sustituido puede comprender más de y átomos de carbono
 5 totales; es decir, el número total de átomos de carbono del grupo químico (C_x-C_y) sustituido con sustituyente(s) que contiene(n) átomos de carbono es igual a y más la suma del número de átomos de carbono de cada uno de los sustituyentes que contienen átomos de carbono. Se comprende que cualquier átomo de un grupo químico que no se especifique en la presente memoria es un átomo de hidrógeno.

En algunas realizaciones, cada uno de los grupos químicos (por ejemplo, X, L, R¹⁻²⁴, etc.) del complejo metal-ligando de fórmula (I) puede estar no sustituido, es decir, puede definirse sin usar un sustituyente R^s, siempre que se satisfagan las condiciones ya mencionadas. En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo metal-ligando de fórmula (I) contiene de forma independiente uno o más de los sustituyentes R^s. Preferiblemente, teniendo en cuenta todos los grupos químicos, no hay más de un total de 20 R^s, más preferiblemente no más de un total de 10 R^s y aún más preferiblemente no más de un total de 5 R^s en el complejo
 10 metal-ligando de fórmula (I). Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R^s, cada R^s está unido, de forma independiente, al mismo grupo químico sustituido o a un grupo químico sustituido diferente. Cuando dos o más R^s se unen a un mismo grupo químico, se unen, de forma independiente, al mismo átomo de carbono o heteroátomo o a un átomo de carbono o heteroátomo diferente, como puede ser el caso, en el mismo grupo químico hasta, e incluyendo, la persustitución del grupo químico.

El término "persustitución" significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto no sustituido o grupo funcional correspondiente, como puede ser el caso, es reemplazado por un sustituyente (por ejemplo, R^s). El término "polisustitución" significa que cada uno de al menos dos, pero no todos, átomos de hidrógeno (H) unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un grupo funcional o compuesto no sustituido correspondiente, como puede ser el caso, es sustituido por un sustituyente (por ejemplo, R^s). Los
 15 20 25 sustituyentes de alquileno (C₁-C₁₈) y alquileno (C₁-C₈) son especialmente útiles para formar grupos químicos sustituidos que sean análogos bicíclicos o tricíclicos, como puede ser el caso, de los grupos químicos no sustituidos monocíclicos o bicíclicos correspondientes.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "hidrocarbilo (C₁-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y el término "hidrocarbilenos (C₁-C₄₀)" significa un dirradical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, en donde cada radical y dirradical hidrocarbonado es, de manera independiente, aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado, incluyendo bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico o una combinación de dos o más de los mismos y cada radical y dirradical hidrocarbonado es, de
 30 35 manera independiente, igual o diferente de otro radical y dirradical hidrocarbonado, respectivamente, y está sustituido o no, de manera independiente, por uno o más R^s.

Preferiblemente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) es, de manera independiente, un alquilo (C₁-C₄₀), cicloalquilo (C₃-C₄₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-alquileno (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₄₀) o aril (C₆-C₂₀)-alquileno (C₁-C₂₀), sustituido o no sustituido. Más preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilo (C₁-C₄₀) ya mencionados tiene, de manera independiente, un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo (C₁-C₂₀)) y aún más preferiblemente un máximo de 12
 40 átomos de carbono.

Los términos "alquilo (C₁-C₄₀)" y "alquilo (C₁-C₁₈)" significan un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado, de 1 a 40 átomos de carbono o de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que está sustituido o no sustituido por uno o más R^s. Los ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) no sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₅) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo y 1-decilo. Los ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo (C₄₅). El alquilo (C₄₅) es, por ejemplo, un alquilo (C₂₇-C₄₀) sustituido por un R^s, que es un alquilo (C₁₈-C₅), respectivamente. Preferiblemente, cada alquilo (C₁-C₅), de manera independiente, es metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.
 45

El término "arilo (C₆-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado aromático mono-, bi- o tricíclico, sustituido (por uno o más R^s) o no sustituido, de 6 a 40 átomos de carbono, de los cuales al menos de 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono de anillo aromático, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde el anillo 1 es aromático y los anillos 2 o 3 independientemente son condensados o no condensados y al menos uno de los anillos 2 o 3 es aromático. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) no sustituido son arilo (C₆-C₂₀) no sustituido; arilo (C₆-C₁₈) no sustituido; 2-alquil (C₁-C₅)-fenilo; 2,4-bisalquil (C₁-C₅)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo y fenantreno. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) sustituido son arilo (C₆-C₂₀) sustituido; arilo (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis[alquil (C₂₀)]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo y fluoren-9-on-1-ilo.
 50 55

El término "cicloalquilo (C₃-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado cíclico, saturado, de 3 a 40 átomos de carbono que está sustituido o no sustituido por uno o más R^s. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, alquilo (C₃-C₁₂)) se
 60

definen de forma análoga. Los ejemplos de cicloalquilo (C_3-C_{40}) no sustituido son cicloalquilo (C_3-C_{20}) no sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{10}) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo. Ejemplos de cicloalquilo (C_3-C_{40}) sustituido son cicloalquilo (C_3-C_{20}) sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{10}) sustituido, ciclopentanon-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

- 5 Los ejemplos de hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) son arileno (C_6-C_{40}) sustituido o no sustituido, cicloalquileno (C_3-C_{40}) y alquileno (C_1-C_{40}) (por ejemplo, alquileno (C_1-C_{20})). En algunas realizaciones, los dirradicales están sobre un mismo átomo de carbono (por ejemplo, $-CH_2$) o sobre átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales) o están separados por uno, dos, o más átomos de carbono que intervienen (por ejemplo, respectivos 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, etc.). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4- o un alfa-, omega-dirradical y más preferiblemente un 1,2-dirradical.
- 10 El alfa-, omega-dirradical es un dirradical que tiene un espaciado máximo de la cadena principal de carbono entre los carbonos radicales. Se prefiere más una versión 1,2-dirradical, 1,3-dirradical o 1,4-dirradical de arileno (C_6-C_{18}), cicloalquileno (C_3-C_{20}) o alquileno (C_2-C_{20}).

- El término "alquileno (C_1-C_{40})" significa un dirradical de cadena lineal o de cadena ramificada, saturado, (es decir, los radicales no están sobre átomos de anillo) de 1 a 40 átomos de carbono que está sustituido o no sustituido por uno o más R^S . Los ejemplos de alquileno (C_1-C_{40}) no sustituido son alquileno (C_1-C_{20}) no sustituido, incluyendo 1,2-alquileno (C_2-C_{10}) no sustituido; 1,3-alquileno (C_3-C_{10}); 1,4-alquileno (C_4-C_{10}); $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2CHCH_3$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$ y $-(CH_2)_4C(H)(CH_3)-$. Los ejemplos de alquileno (C_1-C_{40}) sustituido son alquileno (C_1-C_{20}) sustituido, $-CF_2-$, $-C(O)-$ y $-(CH_2)_{14}C(CH_3)_2(CH_2)_5-$ (es decir, un 1,20-eicosileno normal sustituido con 6,6-dimetilo). Como se ha mencionado anteriormente, dos R^S se pueden tomar juntos para formar un alquileno (C_1-C_{18}), los ejemplos de alquileno (C_1-C_{40}) sustituido también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.
- 15
- 20

- El término "cicloalquileno (C_3-C_{40})" significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales están sobre átomos de anillo) de 3 a 40 átomos de carbono que está sustituido o no sustituido por uno o más R^S . Los ejemplos de cicloalquileno (C_3-C_{40}) no sustituido son 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno y 1,2-ciclohexileno. Los ejemplos de cicloalquileno (C_3-C_{40}) sustituido son 2-oxo-1,3-ciclopropileno y 1,2-dimetil-1,2-ciclohexileno.
- 25

- El término "heterohidrocarbilo (C_1-C_{40})" significa un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y el término "heterohidrocarbilenos (C_1-C_{40})" significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, y cada heterohidrocarburo tiene, de forma independiente, uno o más heteroátomos O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P) y N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido o se encuentra ausente (por ejemplo, ausente cuando N comprende $-N=$ o N sustituido con tricarbonylo). El radical heterohidrocarbonado y cada uno de los dirradicales heterohidrocarbonados está, de manera independiente, sobre un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferiblemente está sobre un átomo de carbono cuando está unido a un heteroátomo de fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilenos. Cada heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) y heterohidrocarbilenos (C_1-C_{40}) está, de manera independiente, sustituido o no sustituido (por uno o más R_S), aromático o no aromático, saturado o no saturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos y cada uno es respectivamente igual o diferente del otro.
- 30
- 35

- Preferiblemente, el heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) es independientemente heteroalquilo (C_1-C_{40}) sustituido o no sustituido, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-O-, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-S-, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-S(O)-, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-S(O)₂-, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-Ge(R^C)₂-, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-N(R^N)-, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-P(R^P)-, heterocicloalquilo (C_2-C_{40}), heterocicloalquil (C_2-C_{19})-alquileno (C_1-C_{20}), cicloalquil (C_3-C_{20})-heteroalquileno (C_1-C_{19}), heterocicloalquil (C_2-C_{19})-heteroalquileno (C_1-C_{20}), heteroarilo (C_1-C_{40}), heteroaril (C_1-C_{19})-alquileno (C_1-C_{20}), aril (C_6-C_{20})-heteroalquileno (C_1-C_{19}) o heteroaril (C_1-C_{19})-heteroalquileno (C_1-C_{20}). El término "heteroarilo (C_4-C_{40})" significa un radical hidrocarbonado heteroaromático mono-, bi- o tricíclico, sustituido o no sustituido (por uno o más R^S) de 1 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 4 heteroátomos y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en donde los 2 o 3 anillos son independientemente condensados o no condensados y al menos uno de los 2 o 3 anillos es heteroaromático. Se definen otros grupos heteroarilo (por ejemplo, heteroarilo (C_4-C_{12})) de forma análoga. El radical hidrocarbonado heteroaromático, monocíclico, es un anillo de 5 miembros o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene de 1 a 4 átomos de carbono y de 4 a 1 heteroátomos, respectivamente, siendo cada heteroátomo O, S, N o P, y preferiblemente O, S o N. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillo de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiopen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 4 o 5 átomos de carbono y 2 o 1 heteroátomos, siendo los heteroátomos N o P, y preferiblemente N. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillo de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo y pirazin-2-ilo. Preferiblemente, el radical hidrocarbonado heteroaromático, bicíclico, es un sistema de anillo-5,6 o -6,6, condensado. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático, bicíclico, de sistema de anillo-5,6, condensado, son indol-1-ilo y bencimidazol-1-ilo.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60 Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático, bicíclico, de sistema de anillo-6,6 condensado son quinolin-2-ilo e isoquinolin-1-ilo. Preferiblemente, el radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico es un sistema de anillo-5,6,5; -5,6,6; -6,5,6 o -6,6,6 condensado. Un ejemplo del sistema de anillo-5,6,5 condensado es 1,7-

dihidropirrol[3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo-5,6,6 condensado es 1H-benzo[f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo-6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo-6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo-6,6,6 condensado es acridin-9-ilo.

5 En algunas realizaciones el heteroarilo (C_4-C_{40}) es carbazolilo 2,7-disustituido o carbazolilo 3,6-disustituido, más preferiblemente en donde cada R^S es independientemente fenilo, metilo, etilo, isopropilo o terc-butilo, aún más preferiblemente 2,7-di(terc-butil)-carbazolilo, 3,6-di(terc-butil)-carbazolilo, 2,7-di(terc-octil)-carbazolilo, 3,6-di(terc-octil)-carbazolilo, 2,7-difenilcarbazolilo, 3,6-difenilcarbazolilo, 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo o 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo.

10 Los grupos heteroalquilo y heteroalquileo anteriormente mencionados son radicales o dirradicales de cadena lineal o ramificada, saturados, respectivamente, que contienen átomos de carbono (C_1-C_{40}), o menos átomos de carbono como puede ser el caso, y uno o más de los heteroátomos Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O) y S(O)₂ como se definieron anteriormente, en donde cada grupo heteroalquilo y heteroalquileo son independientemente sustituidos o no sustituidos por uno o más R^S .

15 Los ejemplos de heterocicloalquilo (C_2-C_{40}) no sustituido son heterocicloalquilo (C_2-C_{20}) no sustituido, heterocicloalquilo (C_2-C_{10}) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tiociclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

20 El término "átomo de halógeno" significa radical de átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o átomo de yodo (I). Preferiblemente, cada átomo de halógeno, de forma independiente, es el radical Br, F o Cl, y más preferiblemente el radical F o Cl. El término "haluro" significa anión fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻) o yoduro (I⁻).

25 A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, el término "heteroátomo" significa O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido o se encuentra ausente (ausente cuando N comprende -N=). Preferiblemente no hay átomo de germanio (Ge) en el compuesto o complejo de la invención.

30 Preferiblemente, no existen enlaces O-O, S-S u O-S, diferentes de los enlaces O-S en un grupo funcional de dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo metal-ligando de fórmula (I). Más preferiblemente, no existen enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S, diferentes de los enlaces O-S en un grupo funcional de dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo metal-ligando de fórmula (I).

35 El término "saturado" significa ausencia de enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono y enlaces dobles carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio (en grupos que contienen heteroátomos). Cuando un grupo químico saturado está sustituido por uno o más sustituyentes R^S , pueden estar presentes o no opcionalmente uno o más enlaces dobles y/o triples en los sustituyentes R^S . El término "no saturado" significa que contiene uno o más enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono, y (en grupos que contienen heteroátomo) enlaces dobles carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, sin incluir cualesquiera dobles enlaces que puedan estar presentes en los sustituyentes R^S , si los hubiera, o en los anillos (hetero)aromáticos, si los hubiera.

40 M es titanio, circonio o hafnio. En una realización, M es circonio o hafnio y en otra realización M es hafnio. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4. En algunas realizaciones, n es 0, 1, 2 o 3. Cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que sea neutro, monoaniónico o dianiónico. X y n se escogen de tal forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en conjunto, neutro. En algunas realizaciones, cada X es, de manera independiente, el ligando monodentado. En una realización, cuando existen dos o más ligandos monodentados X, cada X es el mismo. En algunas realizaciones, el ligando monodentado es el ligando monoaniónico. El ligando monoaniónico tiene un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico, puede ser de manera independiente, hidruro, carbanión de hidrocarbilo (C_1-C_{40}), carbanión de heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, sulfato, HC(O)O⁻, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-C(O)O⁻, HC(O)N(H)⁻, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-C(O)N(H)⁻, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-C(O)N(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))⁻, $R^K R^L B^-$, $R^K R^L N^-$, $R^K O^-$, $R^K S^-$, $R^K R^L P^-$ o $R^M R^K R^L Si^-$, en donde cada R^K , R^L y R^M , de manera independiente, es hidrógeno, hidrocarbilo (C_1-C_{40}) o heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) o R^K y R^L se toman juntos para formar un hidrocarbilenio (C_2-C_{40}) o heterohidrocarbilenio (C_1-C_{40}) y R^M es como se ha definido con anterioridad.

55 En algunas realizaciones, al menos un ligando monodentado de X es, de manera independiente, el ligando neutro. En una realización, el ligando neutro es un grupo de base de Lewis neutro que es $R^X NR^K R^L$, $R^K OR^L$, $R^K SR^L$ o $R^X PR^K R^L$, en donde cada R^X es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), [hidrocarbilo (C_1-C_{10})]₃Si, [hidrocarbilo (C_1-C_{10})]₃Si-hidrocarbilo (C_1-C_{10}) o heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) y cada R^K y R^L es independientemente como se definió anteriormente.

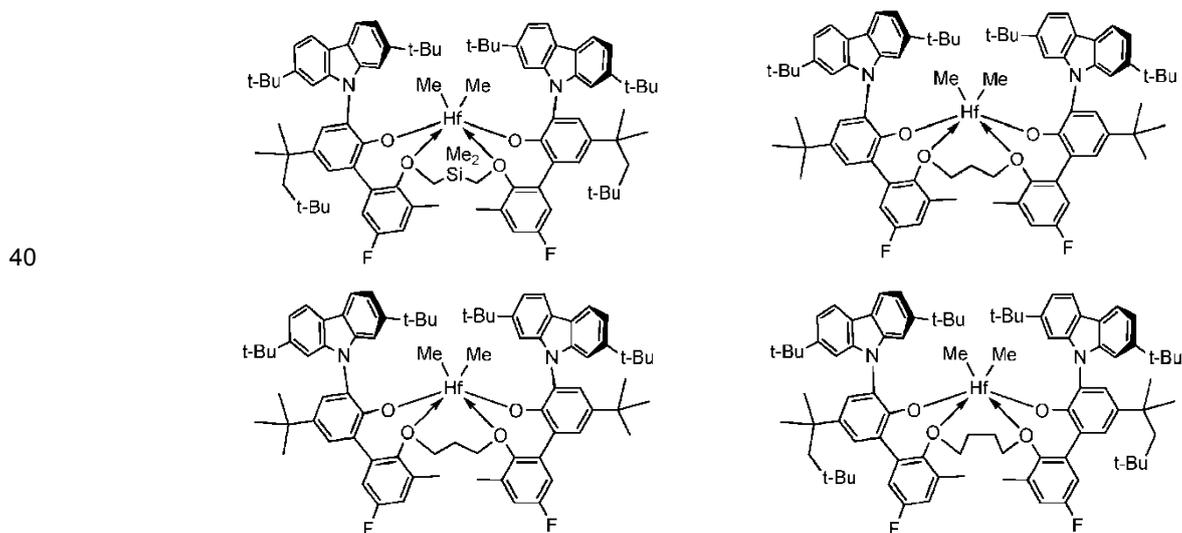
- En algunas realizaciones, cada X es un ligando monodentado que, de manera independiente, es un átomo de halógeno, hidrocarbilo (C_1-C_{20}) no sustituido, hidrocarbilo (C_1-C_{20})-C(O)O- no sustituido o $R^K R^L N$ - en donde cada uno de R^K y R^L es, de manera independiente, un hidrocarbilo (C_1-C_{20}) no sustituido. En algunas realizaciones, cada ligando X monodentado es un átomo de cloro, hidrocarbilo (C_1-C_{10}) (por ejemplo, alquilo (C_1-C_6) o bencilo), hidrocarbilo (C_1-C_{10})-C(O)O- no sustituido o $R^K R^L N$ - en donde cada uno de R^K y R^L es, de manera independiente, un hidrocarbilo (C_1-C_{10}) no sustituido.
- En algunas realizaciones, existen al menos dos X y los dos X se toman juntos para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. En una realización, el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula $(R^D)_2C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)_2$, en donde cada R^D es de manera independiente, H, alquilo (C_1-C_6) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un monoligando (base de Lewis) monoaniónico. El monoligando (base de Lewis) monoaniónico puede ser un 1,3-dionato de fórmula (D): $R^E-C(O)=CH-C(=O)-R^E$ (D), en donde cada R^D es, de manera independiente, H, alquilo (C_1-C_6) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando dianiónico. El ligando dianiónico tiene un estado de oxidación formal neto de -2. En una realización, cada ligando dianiónico es independientemente carbonato, oxalato (es decir, $O_2CC(O)O$), dicarbanión hidrocarbilo (C_2-C_{40}), dicarbanión heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), fosfato o sulfato.
- Como se ha mencionado previamente, el número y la carga (neutra, monoaniónica, dianiónica) de X se escoge dependiendo del estado de oxidación formal de M, de forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en total, neutro.
- En algunas realizaciones, cada X es el mismo, en donde cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo o cloro. En algunas realizaciones, n es 2 y cada X es el mismo.
- En algunas realizaciones, al menos dos X son diferentes. En algunas realizaciones n es 2 y cada X es uno diferente de metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo y cloro.
- El número entero n indica el número de X. En una realización, n es 2 o 3 y al menos dos X, de manera independiente, son ligandos monodentados monoaniónicos y un tercer X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones, n es 2 y dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es 2,2-dimetil-2-silapropano-1,3-diilo o 1,3-butadieno.
- Cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo (C_1-C_{40}) o P-hidrocarbilo (C_1-C_{40}). En algunas realizaciones, cada Z es diferente. En algunas realizaciones un Z es O y un Z es NCH_3 . En algunas realizaciones, un Z es O y un Z es S. En algunas realizaciones un Z es S y un Z es N-hidrocarbilo (C_1-C_{40}) (por ejemplo, NCH_3). En algunas realizaciones, cada Z es el mismo. En algunas realizaciones cada Z es O. En algunas realizaciones cada Z es S. En algunas realizaciones cada Z es N-hidrocarbilo (C_1-C_{40}) (por ejemplo, NCH_3). En algunas realizaciones al menos uno, y en algunas realizaciones cada Z es P-hidrocarbilo (C_1-C_{40}) (por ejemplo, PCH_3).
- L es hidrocarbilo o heterohidrocarbilo (C_3-C_{40}) (3 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H), en donde el hidrocarbilo (C_3-C_{40}) tiene una porción que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono uniendo los átomos Z en la fórmula (I) (a que se une L) y el heterohidrocarbilo (3 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H) tiene una porción que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos a 10 átomos uniendo los átomos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal ligadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilo (3 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H) es independientemente un átomo de carbono o heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente $C(R^C)_2$, O, S, $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)$ o $N(R^N)$, en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{30}), cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{30}) y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{30}) o está ausente. En algunas realizaciones, L es el hidrocarbilo (C_3-C_{40}). Preferiblemente, la parte ya mencionada que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono del hidrocarbilo (C_3-C_{40}) de L comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente una cadena principal ligadora de 3 átomos de carbono o 4 átomos de carbono, uniendo los átomos Z de fórmula (I) a que se une L. En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH_2-$; $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$; $-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)-$; $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$; 1,3-ciclopentan-diilo o 1,3-ciclohexan-diilo. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal ligadora de 4 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$; $-CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2-$; 1,2-bis(metilen)ciclohexano o 2,3-bis(metilen)-bicyclo[2.2.2]octano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal ligadora de 5 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o 1,3-bis(metilen)ciclohexano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal ligadora de 6 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o 1,2-bis(etilen)ciclohexano).
- En algunas realizaciones, L es hidrocarbilo (C_3-C_{40}) y el hidrocarbilo (C_3-C_{40}) de L es un hidrocarbilo (C_3-C_{12}) y más preferiblemente hidrocarbilo (C_3-C_8). En algunas realizaciones, el hidrocarbilo (C_3-C_{40}) es un alquilo (C_3-C_{40}) no sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilo (C_3-C_{40}) es un alquilo (C_3-C_{40}) sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilo (C_3-C_{40}) es un cicloalquilo (C_3-C_{40}) no sustituido o un cicloalquilo

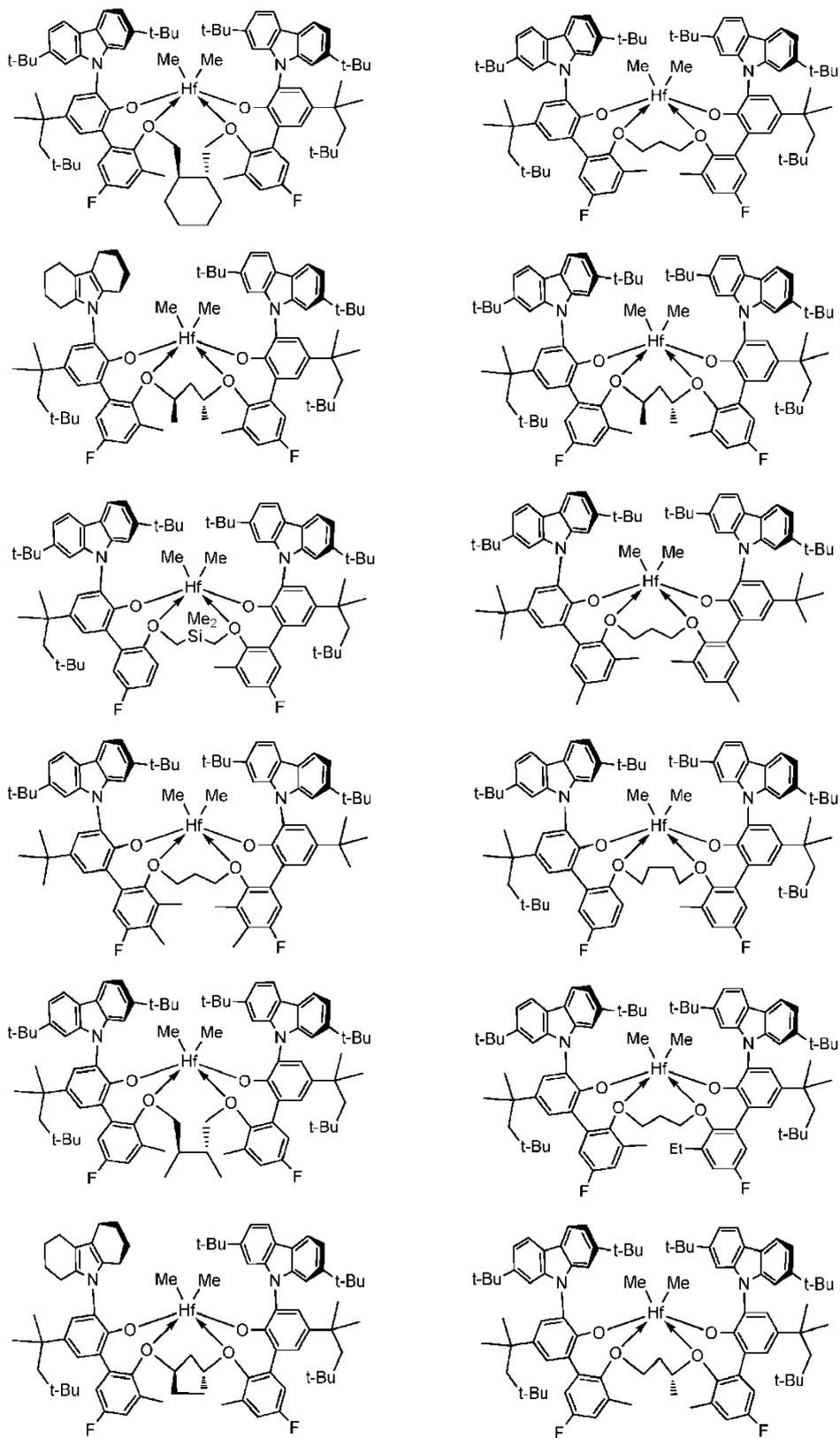
(C₃-C₄₀) sustituido, en donde cada sustituyente es, de manera independiente, R^S, en donde preferiblemente el R^S es, de manera independiente, alquilo (C₁-C₄).

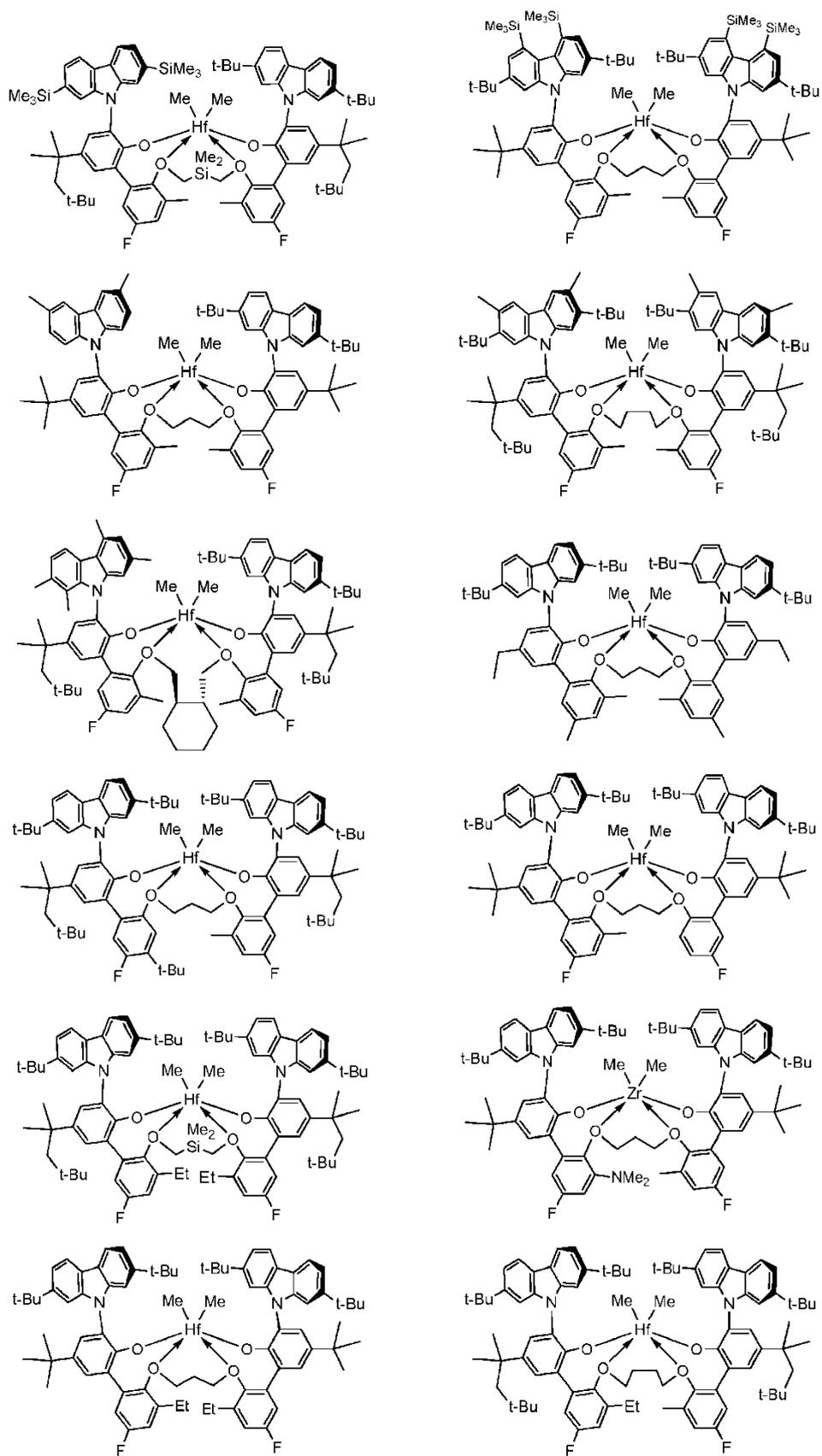
En algunas realizaciones, L es alquileno (C₃-C₄₀) no sustituido, y algunas otras realizaciones, L es un alquileno (C₃-C₄₀) no sustituido, acíclico, y aún más preferiblemente el alquileno (C₂-C₄₀) no sustituido, acíclico, es
 5 -CH₂CH₂CH₂-, cis-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-, trans-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂-,
 -CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- o -CH₂C(CH₃)₂C(CH₃)₂CH₂-. En algunas realizaciones, L es trans-1,2-bis(metileno)ciclopentano, cis-1,2-bis(metileno)ciclopentano, trans-1,2-bis(metileno)ciclohexano o cis-1,2-bis(metileno)ciclohexano. En algunas realizaciones, el alquilen (C₁-C₄₀)-alquileno (C₁-C₄₀) sustituido es exo-2,3-bis(metileno)biciclo[2.2.2]octano o exo-2,3-bis(metileno)-7,7-dimetilbiciclo[2.2.1]heptano. En algunas realizaciones, L es el cicloalquileno (C₃-C₄₀) no sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es cis-1,3-ciclopentano-diilo o cis-1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones, L es el cicloalquileno (C₃-C₄₀) sustituido y más preferentemente L es un cicloalquileno (C₃-C₄₀) alquilen (C₁-C₄₀)-sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es cicloalquileno (C₃-C₄₀) alquilen (C₁-C₄₀)-sustituido que es exo-biciclo[2.2.2]octano-2,3-diilo.

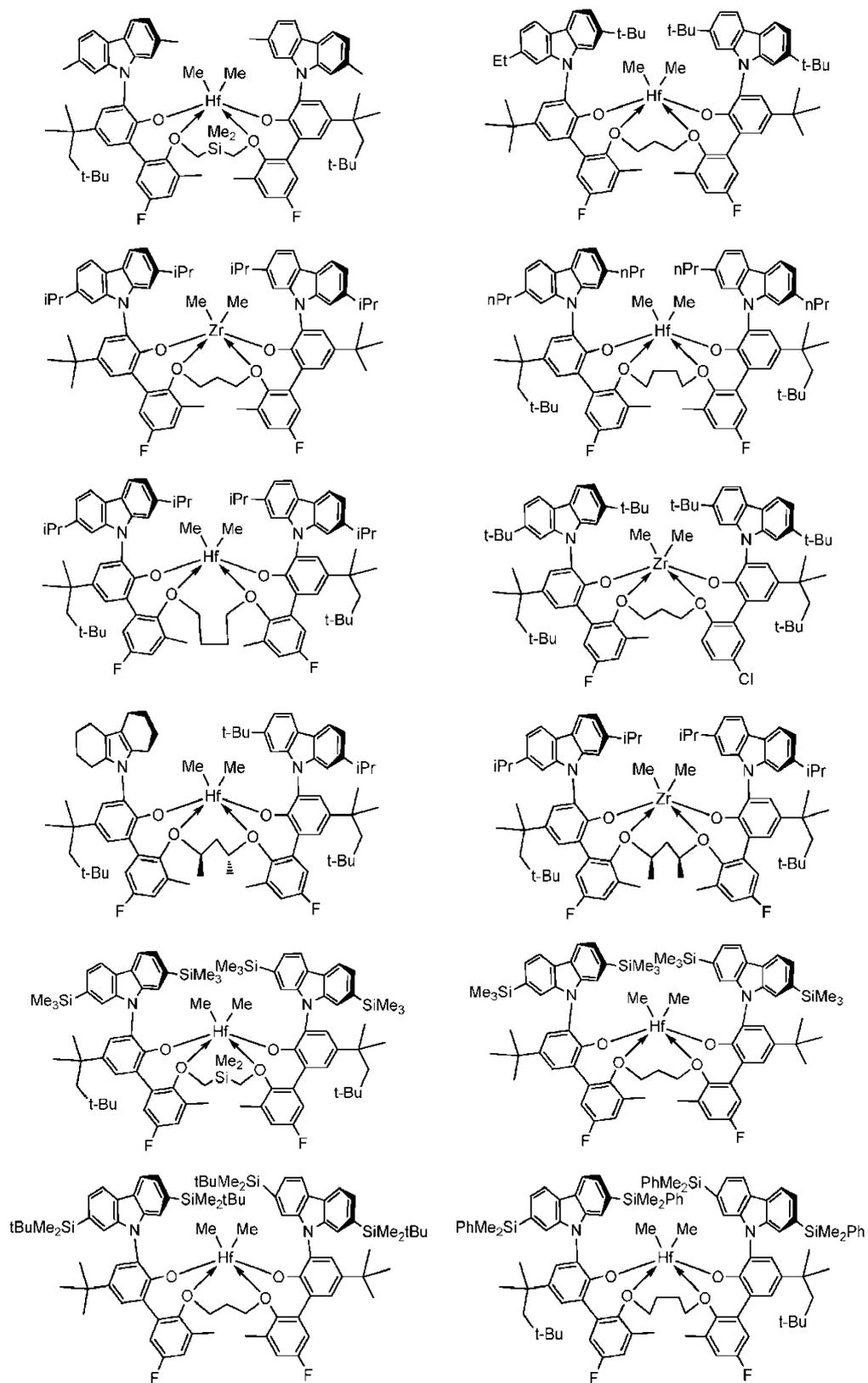
En algunas realizaciones, L es el heterohidrocarbilenlo (3 a 40 átomos). En algunas realizaciones, la parte ya mencionada que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos a 6 átomos del heterohidrocarbilenlo (3 a 40 átomos) de L comprende una de 3 átomos a 5 átomos, y en algunas otras realizaciones, una cadena principal ligadora de 3 átomos o 4 átomos uniendo los átomos Z en la fórmula (I) a que se une L. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal ligadora de 3 átomos (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH(OCH₃)-, -CH₂Si(CH₃)₂CH₂- o
 20 -CH₂Ge(CH₃)₂CH₂-). El "-CH₂Si(CH₃)₂CH₂-" puede hacer referencia en la presente memoria a un 1,3-dirradical de 2,2-dimetil-2-silapropano. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal ligadora de 4 átomos (por ejemplo, L es -CH₂CH₂OCH₂- o -CH₂P(CH₃)CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal ligadora de 5 átomos (por ejemplo, L es -CH₂CH₂OCH₂CH₂- o -CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal ligadora de 6 átomos (por ejemplo, L es -CH₂CH₂C(OCH₃)₂CH₂CH₂CH₂-,
 25 -CH₂CH₂CH₂S(O)₂CH₂CH₂- o -CH₂CH₂S(O)CH₂CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, cada uno de los 3 a 6 átomos de la cadena principal ligadora de 3 átomos a 6 átomos es un átomo de carbono. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el C(R^C)₂. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el Si(R^C)₂. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el O. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el N(R^N). En algunas realizaciones, no existen enlaces O-O, S-S u O-S, diferentes de los enlaces O-S en el grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en -Z-L-Z-. En algunas otras realizaciones, no existen enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S, diferentes de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en -Z-L-Z-. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenlo (3 a 40 átomos) es heterohidrocarbilenlo (3 a 11 átomos, excluyendo H) y en algunas otras realizaciones heterohidrocarbilenlo (3 a 7 átomos). En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenlo (3 a 7 átomos) de L es -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂Si(CH₃)₂CH₂- o CH₂Si(CH₃)₂CH₂CH₂-. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenlo (C₁-C₇) de L es -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, -CH₂Si(CH₂CH₃)₂CH₂-, -CH₂Si(isopropil)₂CH₂-,
 35 -CH₂Si(tetrametileno)CH₂- o -CH₂Si(pentametileno)CH₂-. El -CH₂Si(tetrametileno)CH₂- se denomina 1-silaciclopentan-1,1-dimetileno. El -CH₂Si(tetrametileno)CH₂- se denomina 1-silaciclohexan-1,1-dimetileno.

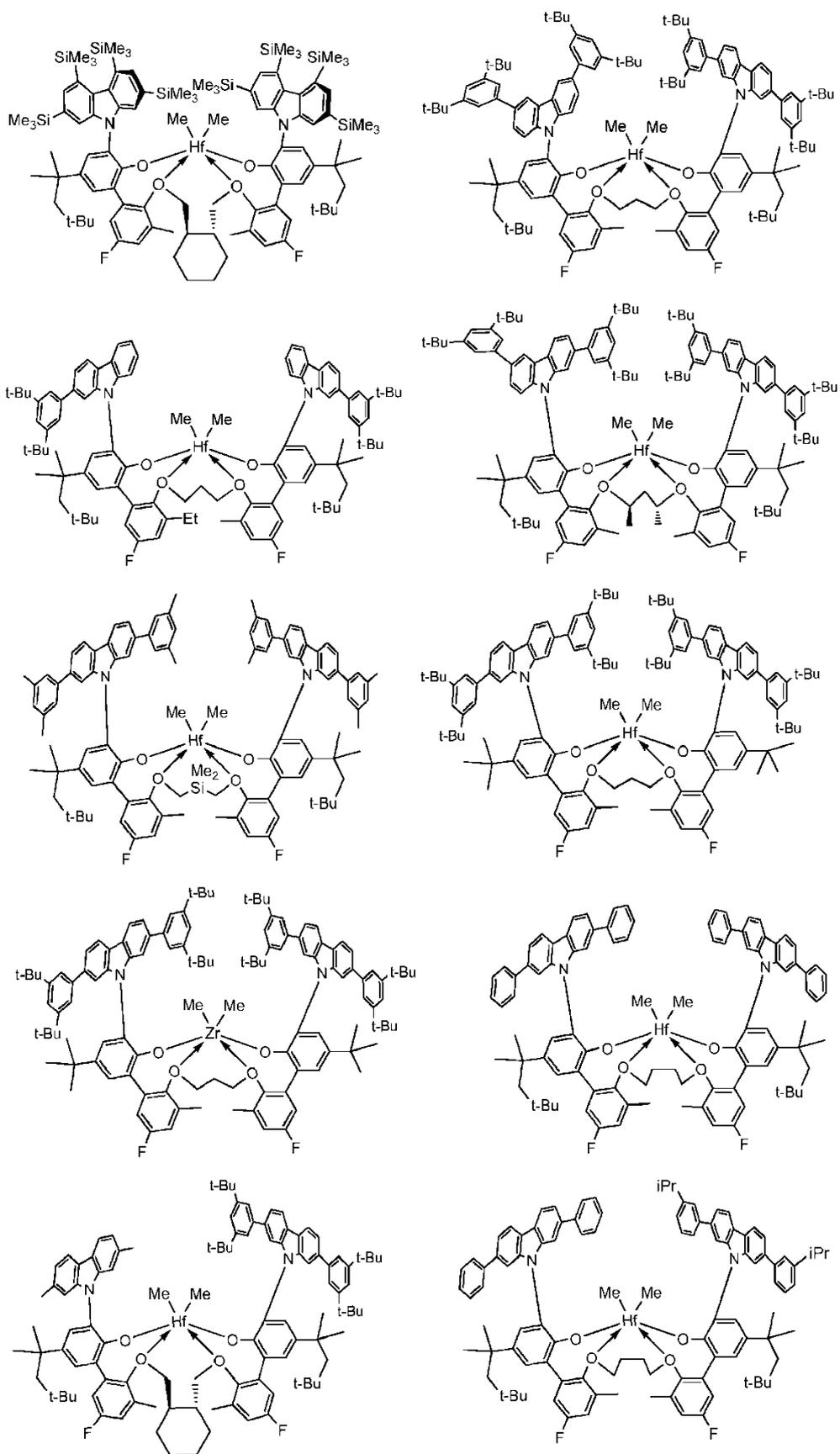
En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de una cualquiera de las siguientes fórmulas:

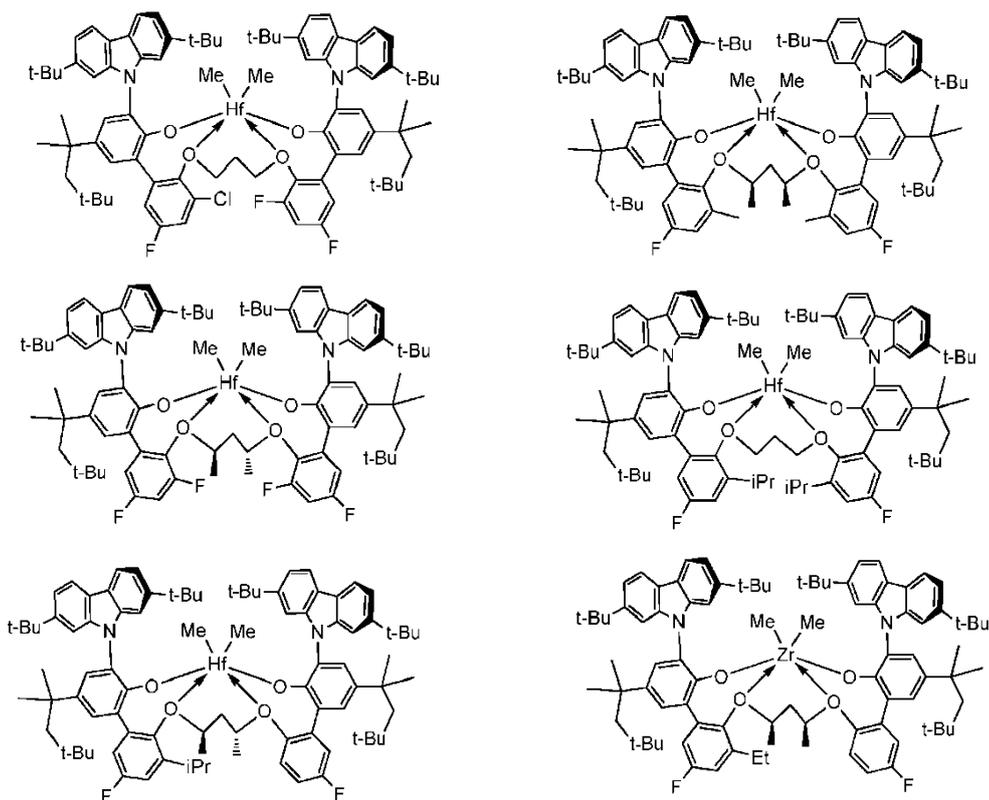




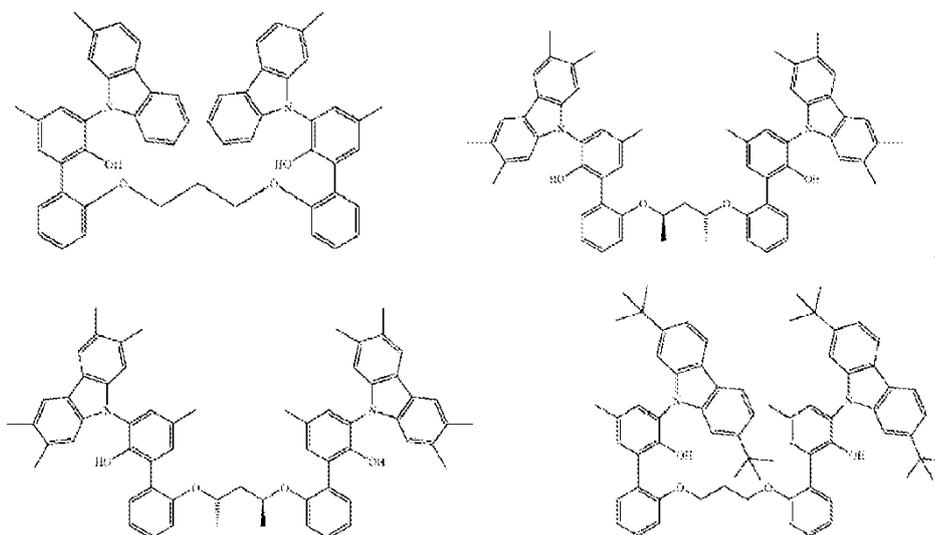








5 En una realización, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de uno cualquiera de los complejos metal-ligando como se describió anteriormente con la condición de que dicho complejo metal-ligando de fórmula (I) excluya uno o más complejos metal-ligando que contengan una cualquiera de las siguientes estructuras del ligando:



10 Componente de cocatalizador

15 El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) se hace catalíticamente activo poniéndolo en contacto o combinándolo con, el cocatalizador de activación o usando una técnica de activación tal como las conocidas en la técnica para uso con reacciones de polimerización de olefinas con base metálica. Los cocatalizadores de activación adecuados para uso en la presente memoria incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros y compuestos de formación de iones, que no son de coordinación y no poliméricos (incluyendo el uso de dichos compuestos en condiciones de oxidación). Una técnica de activación adecuada es la coulombimetría potenciostática. También se consideran combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de

dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialkilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Número (USPN) US 6.103.657. Los ejemplos de aluminoxanos oligoméricos o poliméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

5 Los cocatalizadores de activación de ácido de Lewis ilustrativos son compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes de hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 ilustrativos son compuestos de aluminio tri(hidrocarbilo)-sustituido o tri(hidrocarbilo)-boro. En algunas otras realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 ilustrativos son compuestos de aluminio tri(hidrocarbilo)-sustituido o tri(hidrocarbilo)-boro son compuestos de tri(alkil (C₁-C₁₀))aluminio o tri(aryl (C₆-C₁₈))boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados). En algunas otras realizaciones, son compuestos de metal del Grupo 13 ilustrativos tris(fenil fluoro-sustituido)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un tris(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borato (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))amonio-tetra(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio-tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como se usa en la presente memoria, el término "amonio" significa un catión nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo (C₁-C₂₀)N(H)₃⁺ o N(H)₄⁺, en donde cada hidrocarbilo (C₁-C₂₀) puede ser el mismo o diferente.

Las combinaciones ilustrativas de cocatalizadores de activación de ácido de Lewis, neutros, incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alkil (C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(aryl (C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones ilustrativas son combinaciones de dichas mezclas de ácido de Lewis neutras con un alumoxano oligomérico o polimérico, y combinaciones de un ácido de Lewis neutro solo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano oligomérico o polimérico. Las relaciones de realizaciones ilustrativas de número de moles de (complejo metal-ligando): (tris(pentafluorofenil)borano) : (alumoxano) [por ejemplo, (complejo metal-ligando del Grupo 4) : (tris(pentafluorofenil)borano) : (alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones ilustrativas son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación se han mostrado previamente con respecto a diferentes complejos metal-ligando en las siguientes patentes de Estados Unidos: 5.064.802; 5.153.157; 5.296.433; 5.321.106; 5.350.723; 5.425.872; 5.625.087; 5.721.185; 5.783.512; 5.883.204; 5.919.983; 6.696.379 y 7.163.907. Los ejemplos de hidrocarbiloóxidos apropiados se describen en la patente de EE. UU. 5.296.433. Los ejemplos de sales de ácido de Brønsted apropiadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en las patentes de EE. UU. 5.064.802; 5.919.983; 5.783.512. Los ejemplos de sales apropiadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente de EE. UU. 5.321.106. Los ejemplos de sales de carbenio apropiadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente de EE. UU. 5.350.723. Los ejemplos de sales de sililio apropiadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente de EE. UU. 5.625.087. Los ejemplos de complejos apropiados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en la patente de EE. UU. 5.296.433. También se describen algunos de estos catalizadores en una parte de la patente de EE. UU. 6.515.155 B1 empezando en la columna 50, línea 39 y acabando en la columna 56, línea 55.

En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) puede ser activado para formar una composición catalítica activa por combinación con uno o más cocatalizadores tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos.

Los cocatalizadores adecuados para uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilaluminoxano, así como compuestos formadores de iones, no de coordinación, compatibles, inertes. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano modificado (MMAO), bis(sebo hidrogenado-alkilo)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)amina (RIBS-2), trietilaluminio (TEA) y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, se usan uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores en combinación de uno con el otro. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))borano o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

La relación de número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es de al menos 1:5.000, en algunas otras realizaciones al menos 1:1.000 y 10:1 o menor, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menor. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplea es al menos 100 veces el número de moles del complejo metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como el cocatalizador de activación, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplea al número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) forma 0,5:1 a 10:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 6:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes

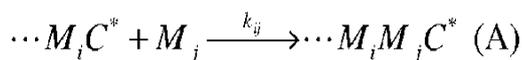
se emplean en general en cantidades aproximadamente molares iguales a las cantidades de moles totales de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I).

Propiedades del sistema catalítico

5 La composición catalítica inventiva que comprende el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores, como se describe en la presente memoria, presenta un índice de reactividad r_1 , como se define además a continuación, en el intervalo de mayor que 100; por ejemplo, mayor que 150 o mayor que 200.

10 Se cree que las interacciones estéricas para los catalizadores inventivos dan como resultado la polimerización de etileno de manera más selectiva que alfa-olefina estéricamente mayor (u otro comonomero olefínico mayor) durante el procedimiento de la invención (es decir, el catalizador de la invención polimeriza preferentemente etileno en presencia de la alfa-olefina). De nuevo sin desear estar ligados a la teoría, se cree que dichas interacciones estéricas hacen que el catalizador de la invención preparado con, o partir de, el complejo metal-ligando de fórmula (I) adopte una conformación que permita que el etileno acceda a M sustancialmente más fácilmente o adopte una conformación reactiva más fácilmente o ambos que el catalizador de la invención permita que la alfa-olefina lo haga.
15 La diferencia resultante en las velocidades de polimerización (es decir, selectividad) entre etileno y la alfa-olefina con el catalizador de la invención en el procedimiento de la invención puede caracterizarse por el índice de reactividad, r_1 .

20 Para los copolímeros aleatorios en los cuales la identidad del monómero último insertado dicta la velocidad a la cual se insertan los monómeros posteriores, se emplea el modelo de copolimerización terminal. En este modelo, las reacciones de inserción del tipo



donde C^* representa el catalizador, M_i representa monómero i , y k_{ij} es la constante de velocidad que tiene la ecuación de velocidad

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (B)$$

25 La fracción molar de comonomero ($i=2$) en el medio de reacción se define por medio de la ecuación:

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (C)$$

Una ecuación simplificada para la composición de comonomero se puede derivar como se describe en George Odian, *Principles of Polymerization*, Segunda Edición, John Wiley and Sons, 1970, como se muestra a continuación:

$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (D)$$

30 A partir de esta ecuación, la fracción molar de comonomero en el polímero únicamente depende de la fracción molar de comonomero en el medio de reacción y dos relaciones de reactividad dependientes de la temperatura definidas en términos de constantes de velocidad de inserción como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (E)$$

35 Alternativamente, en el modelo de copolimerización penúltimo, las identidades de los dos últimos monómeros insertados en la cadena polimérica creciente dictan la velocidad de la inserción monomérica posterior. Las reacciones de polimerización son de la forma



y las ecuaciones de velocidad individuales son:

$$R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\dots M_i M_j = C^*] [M_k] \quad (\text{H})$$

El contenido de comonomero se puede calcular (de nuevo como se describe en George Odian, mencionado anteriormente) como:

$$\frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (\text{I})$$

5 donde X se define como:

$$X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (\text{J})$$

y las relaciones de reactividad se definen como:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}} \end{aligned} \quad (\text{K})$$

10 Para este modelo, así como la composición polimérica es una función únicamente de las relaciones de reactividad dependientes de la temperatura y la fracción molar de comonomero en el reactor. También se cumple lo mismo cuando la inserción de monómero o comonomero, inversa, pueda tener lugar o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

15 Las relaciones de reactividad para su uso en los modelos anteriores se pueden predecir usando técnicas teóricas bien conocidas o pueden proceder empíricamente de datos de polimerización reales. Las técnicas teóricas apropiadas se describen, por ejemplo, en B. G. Kile, *Chemical and Process Thermodynamics*, Tercera Edición, Prentice-Hall, 1999 y en Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, pp. 1197-1203. Se pueden usar programas de soporte lógico disponibles comercialmente para ayudar a calcular las relaciones de reactividad a partir de los datos obtenidos por vía experimental. Un ejemplo de dicho soporte lógico es *Aspen Plus* de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 EE. UU.

20 De acuerdo con esto, el procedimiento para producir polímeros a base de etileno según la presente invención proporciona de manera selectiva el segmento rico en polietileno (por ejemplo, un polietileno de alta densidad) o rico en polietileno del copolímero de poli(alfa-olefina de etileno) en presencia de alfa-olefina, que está sustancialmente no polimerizado de ese modo. El procedimiento para producir polímeros a base de etileno emplea condiciones de polimerización de olefinas. En algunas realizaciones, las condiciones de polimerización de olefinas producen
25 independientemente un catalizador *in situ* que se forma por reacción del procatalizador que comprende complejo metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores en presencia de otro u otros ingredientes más. Dichos otros ingredientes incluyen, pero sin limitarse a, (i) monómeros olefínicos; (ii) otro complejo metal-ligando de fórmula (I); (iii) uno o más sistemas catalizadores; (iv) uno o más agentes transportadores de cadena; (v) uno o más estabilizadores catalíticos; (vi) uno o más disolventes y (vii) una mezcla de dos o más cualesquiera de los mismos.

30 Un catalizador inventivo particularmente preferido es uno que puede conseguir una alta selectividad para polimerizar etileno en presencia de la alfa-olefina (C₃-C₄₀) en el procedimiento para producir un polímero a base de etileno, en donde la alta selectividad se caracteriza por el índice de reactividad r₁ descrito previamente. Preferiblemente para el procedimiento inventivo, el índice de reactividad r₁ es mayor que 50, más preferiblemente mayor que 100, incluso más preferiblemente mayor que 150, incluso más preferiblemente mayor que 200. Cuando el índice de reactividad r₁
35 para el procedimiento de la invención tiende a infinito, la incorporación de la alfa-olefina en (o sobre) el polietileno enriquecido producido tiende de ese modo a 0 por ciento en moles (% en moles).

La composición catalítica inventiva que comprende el procatalizador y uno o más cocatalizadores, como se describe en la presente memoria, presenta una eficacia catalítica en el intervalo de desde mayor que 1.000.000 g de polímero por gramo del centro metálico activo; por ejemplo, desde mayor que 2.000.000 g de polímero por gramo de centro

metálico activo. La eficacia catalítica se mide en términos de cantidad de polímero producida con respecto a la cantidad de catalizador usada en un procedimiento de polimerización en disolución, en donde la temperatura de polimerización es al menos 130 ° C, por ejemplo en el intervalo de 170 ° C a 195 ° C, y concentración de etileno mayor que 5 g/L, por ejemplo, mayor que 6 g/L, y en donde la conversión de etileno es mayor que 70 por ciento, por ejemplo, mayor que 80 por ciento o alternativamente, mayor que 90 por ciento.

Procedimiento para producir procatalizador

En algunas realizaciones, los ligandos de la invención pueden prepararse usando procedimientos conocidos. Específicamente, los ligandos de la invención pueden prepararse usando una variedad de rutas sintéticas, dependiendo de la variación deseada en el ligando. En general, se preparan bloques de construcción que se unen después con un grupo puente. Pueden introducirse variaciones en los sustituyentes del grupo R en la síntesis de los bloques de construcción.

Pueden introducirse variaciones en el puente con la síntesis del grupo puente. Pueden prepararse ligandos específicos dentro del alcance de esta invención según esquemas generales mostrados a continuación, donde primero se preparan bloques de construcción y después se acoplan entre sí. Hay diversas formas diferentes de usar estos bloques de construcción. En una realización, en general, cada uno de los anillos fenílicos opcionalmente sustituidos se prepara como un bloque de construcción separado. Los fenilos opcionalmente sustituidos deseados se combinan después en bloques de construcción difenílicos, que después forman puente entre sí. En otra realización, los bloques de construcción fenílicos opcionalmente sustituidos forman puente entre sí y después se añaden bloques de construcción fenílicos opcionalmente sustituidos adicionales para formar las estructuras biarílicas de puente. Los materiales de partida o reactivos usados están en general comercialmente disponibles o se preparan por medios sintéticos de rutina.

En los esquemas a continuación, el término ligando se refiere al precursor orgánico al procatalizador. El procatalizador procede de una reacción del ligando con un precursor metálico adecuado (titanio, circonio o hafnio).

Los sustituyentes orgánicos comunes se han abreviado como en la siguiente clave:

25 Me = metilo

Et = etilo

Ph = fenilo

t-Bu = butilo terciario

i-Pr = isopropilo

30 n-Bu = butilo

Me₂Si = dimetilsililo

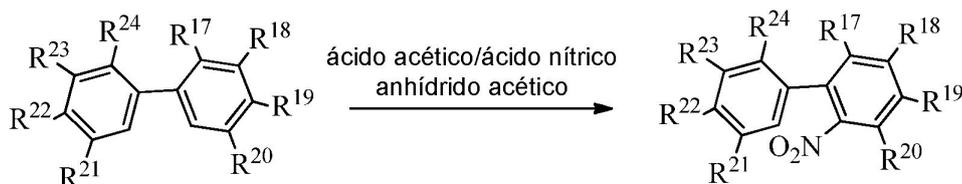
Me₃Si = trimetilsililo

Me₂PhSi = dimetilfenilsililo

DME = dimetoxietano

35 sistema: THF = tetrahidrofurano

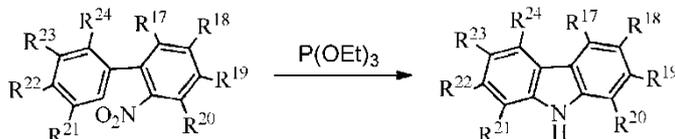
1. Preparación de nitro-1,1'-bifenilo sustituido



Al 1,1'-bifenilo sustituido deseado, (aproximadamente 56 mmol) se añade anhídrido acético (aproximadamente 300 mL) en un matraz que se sumerge en un baño de agua a temperatura ambiente. A la suspensión se añade lentamente gota a gota una mezcla de ácido acético (aproximadamente 15 mL, 262 mmol) y ácido nítrico fumante (aproximadamente 9,0 mL, 191 mmol) durante el periodo de aproximadamente 10 minutos mediante un embudo de adición igualador de la presión. Se permite que se agite entonces la mezcla hasta que se complete la reacción, como

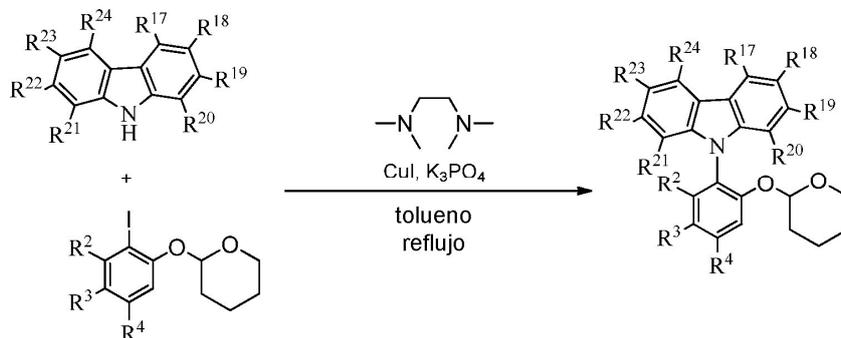
se indica por control por cromatografía de gases/espectroscopía de masas (GC/MS). Se añade después la mezcla a aproximadamente 2,5 l de hielo-agua y se agita durante aproximadamente 1-2 horas. Se recoge el precipitado por filtración a vacío y se lava con dos porciones de aproximadamente 100 ml de hielo-agua. Este material bruto se disuelve en aproximadamente 250 mL de cloruro de metileno y se lava con agua (aproximadamente 250 mL), y después NaOH acuoso 1 M (aproximadamente 250 mL). Se seca la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra a alto vacío. El material bruto se purifica entonces por cromatografía rápida.

2. Preparación de 9H-carbazol sustituido



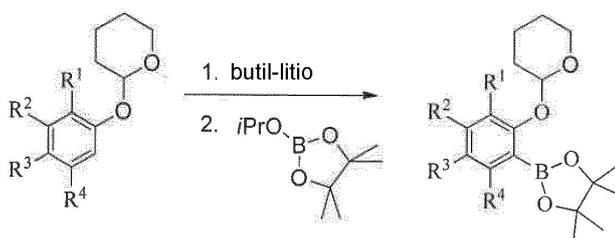
Al 2-nitro-1,1'-bifenilo sustituido deseado (aproximadamente 25 mmol) en una caja de guantes se añade fosfito de trietilo (aproximadamente 31,0 mL, 180 mmol). Se retira la mezcla de la caja de guantes y se lleva a la campana y se pone en una atmósfera de nitrógeno y se calienta con reflujo suave (temperatura del manto de aproximadamente 175 °C) mientras se controla el progreso de la reacción por GC/MS. Una vez que se determina que se ha completado la reacción se enfría y se retira el condensador de la reacción y se separa por destilación el fosfito de trietilo a vacío con una columna de recorrido corto a aproximadamente 75 °C (temperatura del manto) hasta algunos ml de líquido restante. Se calienta después el matraz más a aproximadamente 125 °C hasta que no tiene lugar destilación adicional. Se deja enfriar entonces el residuo a temperatura ambiente, se diluye después y se lava con aproximadamente 100 mL de metanol:hielo-agua 1:1 y se filtra. Se aísla el precipitado por filtración a vacío y se disuelve el residuo restante en el matraz de reacción en aproximadamente 300 ml de cloruro de metileno, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra para proporcionar el material bruto. Este bruto se purifica después por cromatografía rápida.

3. Preparación de 9-(2-((tetrahidro-2H-pirano-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol sustituido:



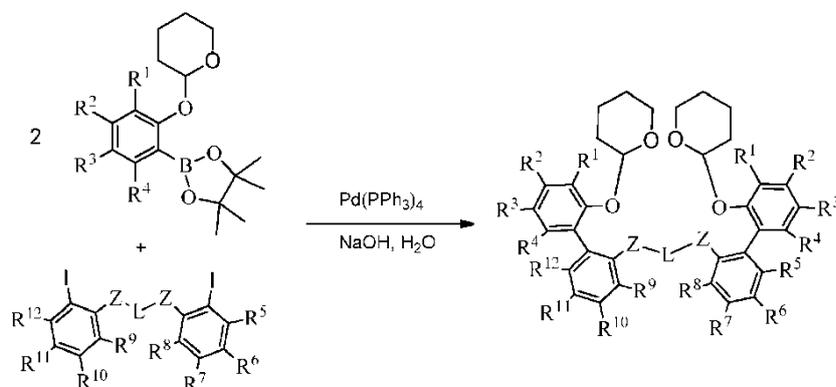
A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml en una caja de guantes se añade el 2-(2-yodofenoxi)tetrahidro-2H-pirano sustituido deseado (aproximadamente 52 mmol), el carbazol sustituido deseado (aproximadamente 29 mmol), K₃PO₄ (aproximadamente 23,40 g, 110,24 mmol), CuI anhidro (aproximadamente 0,22 g, 1,16 mmol), tolueno seco (aproximadamente 85 mL) y N,N'-dimetiletilendiamina (aproximadamente 0,45 mL, 4,18 mmol). Se lleva el matraz de la caja de guantes a la campana y se calienta a reflujo. Se controla el progreso de la reacción por análisis por GC/MS y en algunos casos se añade CuI anhidro adicional (aproximadamente 0,2 g, 1,05 mmol) en suspensión en tolueno seco (aproximadamente 0,9 mL) y N,N'-dimetiletilendiamina (aproximadamente 0,45 mL, 4,18 mmol) a la mezcla y se continúa calentando a reflujo hasta el momento en que se observa que la conversión es completa. Se deja enfriar entonces la reacción a temperatura ambiente y se filtra por un tapón de sílice pequeño, se lava con tetrahidrofurano y se concentra para proporcionar el producto bruto. Este material bruto puede purificarse por recristalización o cromatografía rápida.

4. Preparación de 2-((tetrahidro-2H-pirano-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo) sustituido:



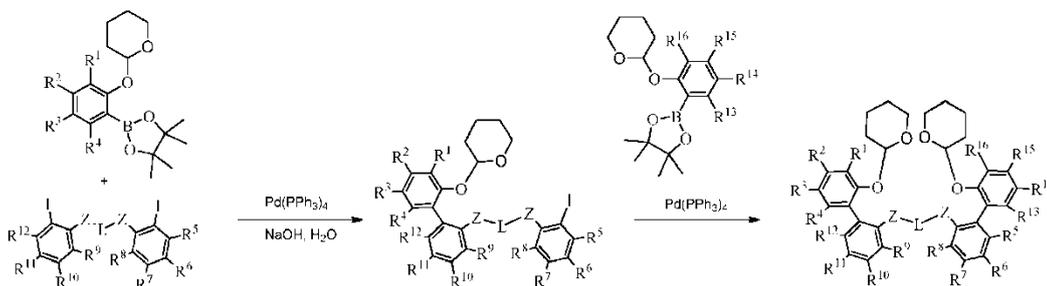
5 A un matraz de fondo redondo de tres bocas, secado en el horno, a aproximadamente 0 °C - 10 °C en atmósfera de N₂ se añade el 2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenilo deseado (aproximadamente 14 mmol) y tetrahidrofurano seco (aproximadamente 90 mL). Se enfría esta disolución a 0 °C - 10 °C (baño de hielo-agua) durante aproximadamente 15 minutos y se añade lentamente *n*-butilitio 2,5 M en hexanos (aproximadamente 14 mL, 35,00 mmol). Después de agitar durante aproximadamente 4 horas, se añade lentamente 2-iso-propoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (aproximadamente 7,0 mL, 34 mmol). Se agita la mezcla durante una hora a 0 °C -10 °C antes de dejar que se caliente la reacción a temperatura ambiente y se agita después durante aproximadamente 18 horas adicionales. A la mezcla de reacción se añade bicarbonato sódico acuoso, saturado, frío (aproximadamente 75 mL). Se extrae la mezcla con aproximadamente cuatro porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Se combinan las fases orgánicas y se lavan con bicarbonato sódico acuoso, saturado, frío, (aproximadamente 200 mL), salmuera (aproximadamente 200 mL), se seca después sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra para proporcionar el producto bruto, que se suspende en acetonitrilo (aproximadamente 75 mL) y se permite que sedimente durante una hora a temperatura ambiente antes de aislarse el sólido por filtración a vacío. Se lavan los sólidos con una pequeña porción de acetonitrilo frío y se seca a alto vacío para proporcionar el producto.

5a. Preparación de ligando protegido (método 1, doble reacción de Suzuki simultánea).



20 A un matraz de fondo redondo en atmósfera de N₂ se añade el 2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo sustituido deseado (aproximadamente 9,9 mmol), dimetoxietano (aproximadamente 120 mL), una disolución de NaOH (aproximadamente 1,30 g, 32,5 mmol) en agua (aproximadamente 35 mL), tetrahidrofurano (aproximadamente 60 mL) y las especies bis-2-yodoarílicas ligadas deseadas (aproximadamente 4,7 mmol). Se purga después el sistema con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añade Pd(PPh₃)₄ (aproximadamente 303 mg, 0,26 mmol). Se calienta a reflujo la mezcla a aproximadamente 85 °C durante aproximadamente 48 horas, después se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriado se forma un precipitado en el matraz de reacción que se aísla por filtración a vacío y se seca con alto vacío durante una hora para proporcionar el ligando protegido bruto. Este ligando protegido puede usarse como tal en la siguiente etapa.

5b. Preparación de ligando protegido (método 2, reacciones de Suzuki secuenciales).



30 A un matraz de fondo redondo en atmósfera de N₂ se añade el 2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo sustituido deseado (4,7 mmol), dimetoxietano (aproximadamente 120 mL), una disolución de NaOH (aproximadamente 1,30 g, 32,5 mmol) en agua (aproximadamente 35 mL), tetrahidrofurano (aproximadamente 60 mL) y las especies bis-2-yodoarílicas ligadas deseadas (aproximadamente 4,7 mmol). Se purga el sistema con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añade Pd(PPh₃)₄ (aproximadamente 303 mg, 0,26 mmol). Se calienta a reflujo la mezcla a aproximadamente 85 °C durante aproximadamente 48 horas, momento en el que se añade el segundo 2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo sustituido (aproximadamente 4,7 mmol), junto con Pd(PPh₃)₄ adicional (aproximadamente 303 mg, 0,26 mmol). Se calienta a reflujo de nuevo la mezcla resultante a aproximadamente 85 °C durante aproximadamente 48 horas y después se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriado se forma un precipitado en el matraz de reacción que se aísla

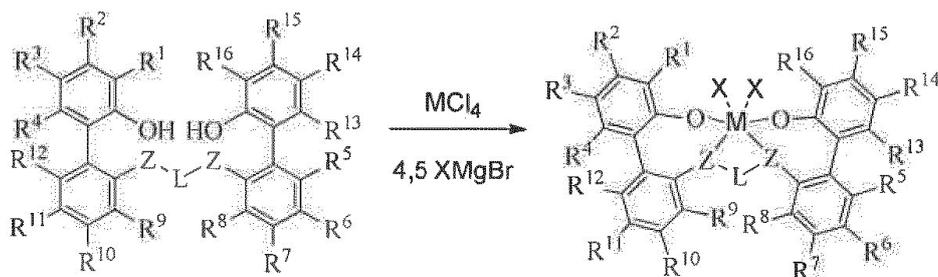
por filtración a vacío y se seca con alto vacío durante una hora para proporcionar el ligando protegido bruto. Este ligando protegido puede usarse como tal en la siguiente etapa.

6. Preparación de ligando



- 5 Al ligando protegido bruto se añade una mezcla de metanol/tetrahidrofurano 1:1 (aproximadamente 200 mL) y aproximadamente 100 mg de ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado. Se calienta la disolución a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 8 horas, después se deja enfriar y se concentra. Se disuelve el residuo con cloruro de metileno (aproximadamente 250 mL), se lava con salmuera (aproximadamente 250 mL), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra por una almohadilla de gel de sílice, después se concentra. Este material bruto se purifica por cromatografía rápida.
- 10

7. Ejemplo de preparación de procatalizador



- 15 Se suspende el ligando (aproximadamente 0,38 mmol) y MCl_4 (aproximadamente 0,38 mmol) en aproximadamente 35 mL de tolueno frío (aproximadamente -30 °C). A esta mezcla se añaden aproximadamente 0,56 mL de disolución de dietil éter 3 M de XMgBr . Después de 1 h - 24 h de agitación, dependiendo del ligando particular, se retira el disolvente a presión reducida. Se añaden al residuo aproximadamente 20 ml de tolueno seguido por aproximadamente 25 ml de hexano. Se filtra después la suspensión y se retira el disolvente a presión reducida proporcionando el procatalizador deseado.

Polímeros con base olefínica

- 20 Las composiciones catalíticas inventivas que comprenden uno o más procatalizadores que comprenden el complejo metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores pueden emplearse para preparar una variedad de polímeros con base olefínica incluyendo, pero no limitándose a, polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas, y polímeros a base de propileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de propileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas.
- 25

Polímeros a base de etileno

- Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas, según la invención inmediata presentan una densidad en el intervalo de 0,860 g/cm³ a 0,973 g/cm³. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,860 g/cm³ a 0,973 g/cm³ se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser de un límite inferior de 0,860, 0,880, 0,885, 0,900, 0,905, 0,910, 0,915 o 0,920 g/cm³ a un límite superior de 0,973, 0,963, 0,960, 0,955, 0,950, 0,925, 0,920, 0,915, 0,910 o 0,905, g/cm³.
- 30

- Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas presentan una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,0 a 3 ramificaciones de cadena larga (RCL) por 1.000 C.
- 35

Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas según la invención inmediata presentan

- una distribución de peso molecular (M_p/M_n) (medido según el método convencional de GPC) en el intervalo de mayor que o igual a 2,0. Todos los valores individuales y subintervalos desde mayores que o iguales a 2 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede presentar una distribución de peso molecular (M_p/M_n) en el intervalo de 2 a 10 o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede presentar una distribución de peso molecular (M_p/M_n) en el intervalo de 2 a 5.
- Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas presentan un peso molecular (M_p) en el intervalo de mayor que o igual a 20.000 g/mol, por ejemplo, en el intervalo de 20.000 g/mol a 350.000 g/mol.
- Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas, presentan un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 200 g/ 10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 200 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,8, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 o 150 g/10 minutos, a un límite superior de 0,9, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 150 o 200 g/10 minutos.
- En una realización, los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas presentan una relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 30. Todos los valores individuales y subintervalos de 5 a 30 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) puede ser de un límite inferior de 5, 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20 o 25 a un límite superior de 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 o 30.
- Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas presentan una relación de viscosidad a cizallamiento cero (RVCC) en el intervalo de igual que o mayor que 1,0; por ejemplo de 1,0 a 10,0 o alternativamente, de 1,0 a 8,0 o alternativamente, de 1,0 a 7,0 o alternativamente, de 1,0 a 5,0 o alternativamente, de 1,0 a 4,0 o alternativamente, de 1,0 a 3,0 o alternativamente, de 1,0 a 2,0.
- En una realización, los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender además al menos 0,01 partes en peso de restos metálicos y/o restos de óxido de metal restantes del sistema catalítico inventivo por un millón de partes de los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas. Los restos metálicos y/o los restos de óxido de metal restantes del sistema catalítico en los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden medirse por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra con patrones de referencia.
- Los polímeros a base de etileno inventivos tales como interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender menos de un 20 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y los subintervalos menores que un 18 por ciento en peso están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros a base de etileno inventivos tales como interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina o alternativamente, menos de 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina o alternativamente, de 1 a 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina o alternativamente, de 1 a 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.
- Los polímeros a base de etileno inventivos tales como interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender menos de 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y los subintervalos menores que 10 por ciento en moles están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros a base de etileno inventivos tales como interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender menos del 7 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina o alternativamente, desde menos del 4 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina o alternativamente, desde menos del 3 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina o alternativamente, del 0,5 al 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina o alternativamente, del 0,5 al 3 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.
- Los comonómeros de α -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de

carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen, pero sin limitarse a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Uno o más comonómeros de α -olefina pueden escogerse, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno o alternativamente, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

5 Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender al menos un 80 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y los subintervalos de al menos 80 por ciento en peso están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender al menos un 82 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno o alternativamente, al menos un 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno o alternativamente, de 80 a 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno o alternativamente, de 90 a 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

15 Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender al menos un 90 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y los subintervalos de al menos 90 por ciento en moles están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender al menos un 93 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno o alternativamente, al menos 96 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno o alternativamente, al menos 97 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno o alternativamente, de 90 a 100 por cien en moles de unidades derivadas de etileno o alternativamente, de 90 a 99,5 o alternativamente, de 97 a 99,5 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno.

25 Puede emplearse cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas. Dichos procedimientos de polimerización convencionales incluyen, pero sin limitarse a, un procedimiento de polimerización en disolución, un procedimiento de polimerización en fase gas, un procedimiento de polimerización en fase de suspensión y combinaciones de los mismos, usando uno o más reactores convencionales por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores en fase gas de lecho fluidizado, reactores de tanque agitados, reactores por lotes en paralelo, serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

30 Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden producirse, por ejemplo, mediante un procedimiento de polimerización en fase disolución usando uno o más reactores de bucles, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

40 En general, el procedimiento de polimerización en fase disolución tiene lugar en uno o más reactores con agitación tales como uno o más reactores de bucles o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura en el intervalo de 120 °C a 300 °C; por ejemplo, de 160 °C a 190 °C, y a presiones en el intervalo de 2,1 MPa a 10,5 MPa (300 psi a 1500 psi); por ejemplo, de 2,8 MPa a 5,25 MPa (de 400 psi a 750 psi). El tiempo de residencia en el procedimiento de polimerización en fase de disolución está típicamente dentro del intervalo de 2 minutos a 30 minutos; por ejemplo, de 10 minutos a 20 minutos. El etileno, uno o más disolventes, uno o más sistemas catalizadores, por ejemplo, un sistema catalítico inventivo, opcionalmente uno o más cocatalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan de manera continua a uno o más reactores. Los disolventes ejemplares incluyen, pero sin limitarse a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes se encuentran comercialmente disponibles con el nombre de ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del polímero a base de etileno y el disolvente se retiran después del reactor y se aísla el polímero a base de etileno. Típicamente, se recupera el disolvente por medio de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un tambor de separador de líquido y vapor, y posteriormente se recicla de nuevo en el sistema de polimerización.

55 En una realización, el polímero a base de etileno puede producirse por polimerización en disolución en un sistema de doble reactor, por ejemplo, un sistema de doble reactor de bucle, en donde se polimeriza etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en la presente memoria, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En una realización, el polímero a base de etileno puede producirse por polimerización en disolución en un sistema de doble reactor, por ejemplo, un sistema de doble reactor de bucle, en donde se polimeriza etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en la presente memoria, y opcionalmente otro u otros catalizadores. El sistema catalítico inventivo, como se describe en la presente memoria, puede usarse en el primer reactor o el segundo reactor, opcionalmente junto con otro u otros catalizadores. En una realización, el polímero a base de etileno puede producirse por polimerización en disolución en un sistema de doble reactor, por ejemplo, un sistema de doble reactor de bucle, en

donde se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en la presente memoria, en ambos reactores.

5 En otra realización, el polímero a base de etileno puede producirse por polimerización en disolución en un sistema de un solo reactor, por ejemplo, un sistema de un solo reactor de bucle, en donde se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en la presente memoria, y opcionalmente uno o más cocatalizadores.

10 En otra realización, el polímero a base de etileno puede producirse por polimerización en disolución en un sistema de un solo reactor, por ejemplo, un sistema de un solo reactor de bucle, en donde se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en la presente memoria, opcionalmente otro u otros catalizadores, y opcionalmente uno o más cocatalizadores.

15 El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) puede ser activado para formar una composición catalítica activa por combinación con uno o más cocatalizadores, como se describió anteriormente, por ejemplo, un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilaluminóxano, así como compuestos formadores de iones, no de coordinación, compatibles, inertes. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano modificado (MMAO), bis(sebo hidrogenado-alkil)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)amina (RIBS-2), trietilaluminio (TEA) y combinaciones de los mismos.

20 En otra realización, los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden producirse por polimerización en disolución en un sistema de doble reactor, por ejemplo, un sistema de doble reactor de bucle, en donde se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de uno o más sistemas catalizadores.

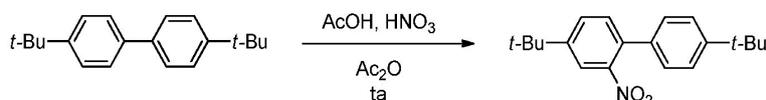
25 En otra realización, los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden producirse por polimerización en disolución en un sistema de un solo reactor, por ejemplo, un sistema de un solo reactor de bucle, en donde se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de uno o más sistemas catalizadores.

30 Los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender además uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero sin limitarse a, agentes antiestáticos, mejoradores de color, colorantes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, agentes auxiliares de elaboración, estabilizadores UV y combinaciones de los mismos. Los polímeros a base de etileno inventivos pueden contener cualquier cantidad de aditivos. Los polímeros a base de etileno inventivos pueden comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento por el peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de los polímeros a base de etileno inventivos y uno o más aditivos. Los polímeros a base de etileno inventivos pueden comprender además cargas, que pueden incluir, pero no se limitan a, cargas orgánicas o inorgánicas. Dichas cargas, por ejemplo, carbonato de calcio, talco, $Mg(OH)_2$, pueden estar presentes en niveles de aproximadamente 0 a aproximadamente 20, basado en el peso de los polímeros a base de etileno inventivos y uno o más aditivos y/o cargas. Los polímeros a base de etileno inventivos pueden mezclarse además con uno o más polímeros para formar una mezcla.

Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la invención. Se describe la preparación de los procatalizadores **2** y **3** comparativos en la patente internacional WO 2007136496 y en la patente de EE. UU. 2011/0282018, respectivamente, incorporadas en la presente memoria como referencia en la extensión en que se explican los procatalizadores **2** y **3** comparativos.

Realización específica para la síntesis real de catalizador

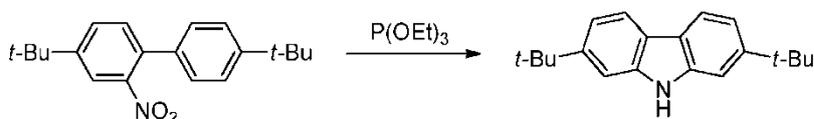


Preparación de 4,4'-di-*tert*-butil-2-nitro-1,1'-bifenilo.

50 A 4,4'-di-*tert*-butilbifenilo (15,00 g, 56,30 mmol) se añadió anhídrido acético (300 mL) en un matraz que se sumergió en un baño de agua a temperatura ambiente. A la suspensión se añade lentamente gota a gota una mezcla de ácido acético (15 mL, 261,81 mmol) y ácido nítrico fumante (9,0 mL, 191,43 mmol) durante el periodo de 10 minutos

mediante un embudo de adición igualador de la presión. Se puso el sólido en disolución y se volvió amarillo. Se dejó agitando la mezcla durante 30 minutos y se comprobó por GC/MS que mostró reacción completa. Se añadió la mezcla a 2,5 L de hielo-agua y se agitó durante 1 hora 15 minutos. Se recogió el precipitado amarillo por filtración a vacío y se lavó con dos porciones de 100 ml de hielo-agua. Se disolvió el sólido bruto en 250 mL de cloruro de metileno. Se lavó la disolución con agua (250 mL) y NaOH acuoso 1 M (250 mL). Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró a alto vacío para proporcionar el producto bruto como un sólido amarillo.

RMN de ^1H (500 MHz; CDCl_3 + TMS) δ 7,80 (d; $J = 2,0$ Hz; 1H); 7,60 (dd; $J = 8,1$; 2,0 Hz; 1H); 7,42 (d; $J = 8,4$ Hz; 2H); 7,36 (d; $J = 8,1$ Hz; 1H); 7,24 (d; $J = 8,3$ Hz; 2H); 1,38 (s; 9H); 1,35 (s; 9H), RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz; CDCl_3 + TMS) δ 151,72; 150,93; 149,22; 134,24; 133,20; 131,55; 129,26; 127,55; 125,58; 120,85; 34,86; 34,59; 31,29; 31,05.

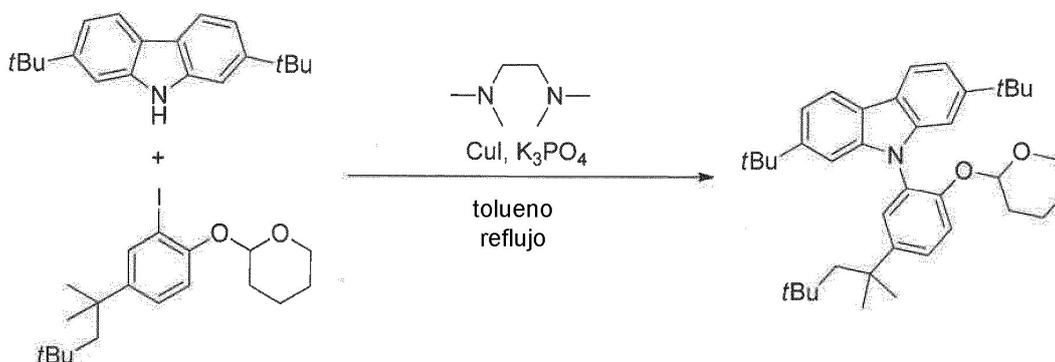


15 Preparación de 2,7-di-*tert*-butil-9H-carbazol.

A 4,4'-di-*tert*-butil-2-nitro-1,1'-bifenilo (8,00 g, 25,69 mmol) en una caja de guantes se añadió fosfito de trietilo (31,0 mL, 179,82 mmol). Se retiró la mezcla de la caja de guantes y se llevó a la campana. Se puso la mezcla en una atmósfera de nitrógeno y se calentó para hacerla hervir a reflujo suave (temperatura del manto de 175 °C) al tiempo que se controlaba el progreso de la reacción por GC/MS. Una vez que se determinó que se había completado la reacción (4 horas) se enfrió y se retiró el condensador de la reacción y se separó por destilación el fosfito de trietilo a vacío con una columna de recorrido corto a 75 °C (temperatura del manto) hasta que quedaron algunos ml de líquido. Se calentó además el matraz a 125 °C y no se realizó destilación adicional (el líquido restante podía ser fosfato de trietilo que presenta una ebullición muy alta, subproducto esperado). Se dejó enfriar el residuo a temperatura ambiente, se diluyó después y se lavó con aproximadamente 100 mL de metanol:hielo-agua 1:1 y se filtró. Se aisló el precipitado por filtración a vacío y se disolvió un residuo pegajoso que quedaba en el matraz de reacción en aproximadamente 300 mL de cloruro de metileno, se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró para proporcionar 9,41 g de un producto bruto como aceite amarillo (aproximadamente 80 % de producto de carbazol). Este producto bruto se absorbió en cloruro de metileno al 25 % en hexanos y se purificó por cromatografía rápida usando la misma concentración de eluyente y una columna Grace Reveleris de 330 g para proporcionar 4,70 g (66 %) de compuesto puro como polvo blanco.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,92 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,76 (s, 1H), 7,37 (d, $J = 1,3$ Hz, 2H), 7,26 (dd, $J = 8,3$, 1,6 Hz, 2H), 1,40 (s, 18H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, C_6D_6) δ 148,93; 140,04; 120,97; 119,48; 117,29; 107,01; 77,25; 77,00; 76,75; 35,05; 31,79.

Preparación de 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahidro-2H piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol.

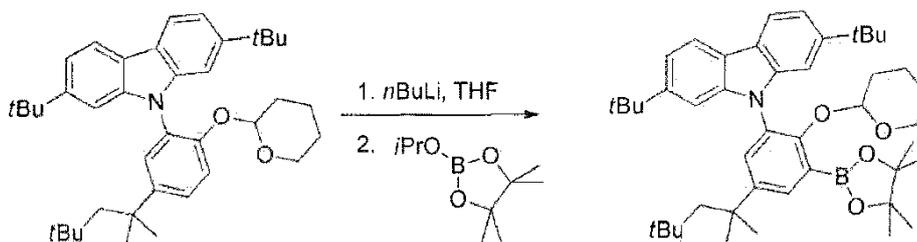


A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL en una caja de guantes se añadió 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahidro-2H-pirano (21,74 g, 52,22 mmol), 2,7-di-*t*-butilcarbazol (8,03 g, 28,73 mmol), K_3PO_4 (23,40 g, 110,24 mmol), CuI anhidro (0,22 g, 1,16 mmol), tolueno seco (85 mL) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (0,45 mL, 4,18 mmol). Se sacó el matraz de la caja de guantes a la campana y se calentó en N_2 a 125 °C (temperatura del manto de calentamiento). Después de 24 horas el análisis GC mostró una conversión de aproximadamente un 76 % por tanto se añadió CuI anhidro adicional (0,2 g, 1,05 mmol) suspendido en tolueno seco (0,9 mL) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (0,45 mL, 4,18 mmol) y se continuó con agitación a 125 °C durante unas 72 horas adicionales. El análisis GC después de 96 horas totales mostró cantidades traza de carbazol restante. Se dejó

enfriar la reacción a temperatura ambiente y se filtró por un tapón de sílice pequeño, se lavó con tetrahidrofurano y se concentró para proporcionar 24,47 g de producto bruto como un aceite pardo oscuro. Se recrystalizó este producto bruto de hexanos calientes (50 mL) para proporcionar 13,48 g (90,9 %) del producto como un polvo blanco ligeramente oscurecido 98,12 % puro por GC.

5 RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 8,00 (dd; J = 8,2; 0,5 Hz; 2H); 7,44-7,49 (m; 2H); 7,45 (d; J = 2,5 Hz; 1H); 7,38 (d; J = 8,6 Hz; 1H); 7,30 (td; J = 8,2; 1,7 Hz; 2H); 7,19 (dd; J = 1,7; 0,5 Hz; 1H); 7,10 (dd; J = 1,7; 0,5 Hz; 1H); 5,25 (t; J = 2,7 Hz; 1H); 3,71 (dt; J = 10,9; 2,9 Hz; 1H); 3,47 (td; J = 11,2; 4,0 Hz; 1H); 1,76 (ABc; J = 14,6 Hz; 2H); 1,42 (s; 6H); 1,36 (s; 9H); 1,35 (s; 9H); 1,12-1,32 (m; 6H); 0,83 (s; 9H), RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz; CDCl_3) δ 151,18; 148,58; 148,51; 144,34; 142,00; 141,98; 127,78; 126,72; 126,44; 120,82; 120,73; 119,12; 119,08; 117,16; 117,10; 116,60; 106,88; 106,55; 97,19; 61,64; 57,13; 38,27; 35,10; 35,08; 32,48; 31,86; 31,81; 31,74; 31,43; 30,10; 25,01; 17,86.

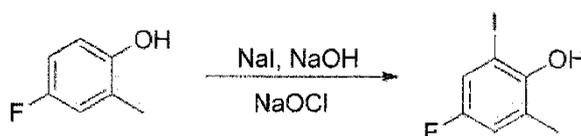
Preparación de 2,7-di-*terc*-butil-9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol.



15 A un matraz de fondo redondo de tres bocas secado en estufa a 0 °C - 10 °C en atmósfera de N_2 se añadió 2,7-di-*terc*-butil-9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (7,70 g, 13,56 mmol) y tetrahidrofurano seco (90 mL). Se enfrió esta disolución a 0 °C - 10 °C (baño de hielo-agua) durante aproximadamente 15 minutos y se añadió lentamente *n*-butillitio 2,5 M en hexanos (14 mL, 35,00 mmol). Después de agitar durante 4 horas, se añadió lentamente 2-iso-propoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (7,0 mL, 34,31 mmol). Se agitó la mezcla durante una hora a 0 °C - 10 °C antes de dejar que se calentara la reacción a temperatura ambiente y se agitó durante unas 18 horas adicionales. A la mezcla de reacción se añadió bicarbonato sódico acuoso, saturado, frío (75 mL). Se extrajo la mezcla con cuatro porciones de 50 mL de cloruro de metileno. Se combinaron las fases orgánicas y se lavaron con bicarbonato sódico acuoso saturado y frío (200 mL), salmuera (200 mL), entonces se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró para proporcionar 9,43 g de producto bruto como una espuma dorada. Se puso en suspensión este producto bruto en acetonitrilo (75 mL) y se dejó sedimentar durante una hora a temperatura ambiente antes de aislar el sólido por filtración a vacío. Se lavaron los sólidos con una pequeña porción de acetonitrilo frío y se secó a alto vacío para proporcionar 8,12 g (86,3 %) del producto como un polvo blanco.

20 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,97 (dd; J = 8,2; 1,2 Hz; 2H); 7,81 (d; J = 2,6 Hz; 1H); 7,50 (d; J = 2,6 Hz; 1H); 7,29 (ddd; J = 8,2; 4,5; 1,7 Hz; 2H); 7,20 (dd; J = 12,9; 1,2 Hz; 2H); 5,02 (t; J = 2,8 Hz; 1H); 2,81 (dt; J = 10,8; 2,8 Hz; 1H); 2,69 (td; J = 10,2; 2,9 Hz; 1H); 1,75 (ABc; J = 14,6 Hz; 2H); 1,41 (s; 6H); 1,40 (s; 12H); 1,36 (s; 9H); 1,35 (s; 9H); 1,31 - 0,94 (m; 6H); 0,82 (s; 9H); RMN de ^{13}C (101 MHz; cdcl_3) δ 156,00; 148,68; 148,53; 145,66; 141,80; 141,74; 133,45; 130,47; 129,15; 120,86; 120,61; 118,93; 118,88; 117,04; 107,51; 107,14; 100,80; 83,59; 61,08; 57,08; 38,40; 35,09; 32,49; 31,93; 31,80; 31,53; 31,16; 29,95; 25,06; 25,03; 24,89; 17,99.

Preparación de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol.



35 A un matraz de fondo redondo provisto de embudo de adición en atmósfera de N_2 a 0 °C - 10 °C se añadió metanol (150 mL), 4-fluoro-2-metilfenol (10,00 g, 79,28 mmol), NaI (14,29 g, 95,34 mmol) y NaOH (3,92 g, 98,00 mmol). Se dejó con agitación esta disolución durante ~ 15 minutos a 0 °C - 10 °C antes de añadir gota a gota NaOCl (155 mL de 5 % v/v en lejía comercial, 104,11 mmol) durante el periodo de 2 horas. Después de que se completara la adición de lejía, se permitió la agitación de la reacción durante una hora adicional a 0 °C - 10 °C. El análisis GC demostró ~50 % de conversión por tanto se añadió NaI adicional (7,16 g, 47,77 mmol) y lejía (75 mL, 50,38 mmol) (al mismo tiempo) y se agitó durante otra hora a 0 °C - 10 °C. Esta vez el análisis GC demostró la conversión completa por tanto se añadieron 50 mL de tiosulfato sódico acuoso al 10 % en peso a la mezcla de reacción. Se acidificó entonces la mezcla de reacción con HCl al 5 %, se extrajo en cloruro de metileno (500 mL), se lavó con 500 mL cada uno de tiosulfato sódico acuoso al 10 % en peso, agua, después salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por una almohadilla de gel de sílice, después se concentró para proporcionar un aceite rojo oscuro. Se purificó este producto bruto por cromatografía rápida usando una columna P/N 5146135 Grace Reveleris de 330 g en un

instrumento Grace eluyendo con acetato de etilo al 2 % en hexanos para proporcionar 13,69 g (68,5 %) del producto puro como un sólido blanco ligeramente oscurecido.

5 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,19 (ddd, $J = 7,5, 3,0, 0,6$ Hz, 1H), 6,88 - 6,82 (m, 1H), 5,09 (d, $J = 0,5$ Hz, 1H), 2,28 (s, 4H), RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 156,12 (d, $J = 242,5$ Hz), 149,49 (d, $J = 2,7$ Hz), 125,59 (d, $J = 7,8$ Hz), 121,50 (d, $J = 25,2$ Hz), 118,08 (d, $J = 22,4$ Hz), 84,09 (d, $J = 9,6$ Hz), 17,38 (d, $J = 1,2$ Hz), RMN de ^{19}F (CDCl_3) δ -123,15 (t, $J = 8,2$ Hz).

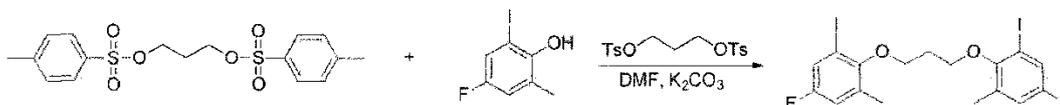
Preparación de bis(4-metilbencenosulfonato de) propano-1,3-diilo.



10 A un matraz de fondo redondo en atmósfera de N_2 se añadió gota a gota una disolución de 1,3-propanodiol (19,25 g, 252,96 mmol) en piridina anhidra (50 mL) durante el periodo de 2 horas a una disolución de cloruro de 4-metilbenceno-1-sulfonilo (115,74 g, 607,10 mmol) en piridina anhidra (200 mL) que se enfrió a $0^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}$. Se dejó con agitación la mezcla de reacción durante unas 4 horas adicionales a $0^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}$, después se vertió en agua de hielo (500 mL) momento en el que había precipitado un sólido blanco ligeramente oscurecido. Este precipitado se recogió por filtración a vacío, se lavó con agua fría (200 mL), ácido sulfúrico diluido (10 % en peso, 200 mL), carbonato sódico acuoso 1 M (200 mL) y de nuevo con agua (200 mL). Se recristalizó este producto húmedo de acetona para proporcionar 82,35 g (84,7 %) de producto como cristales blancos.

15 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,72 (d; $J = 8,3$ Hz; 4H); 7,33 (d; $J = 8,5$ Hz; 4H); 4,05 (t; $J = 6,0$ Hz; 4H); 2,43 (s; 6H); 1,98 (p; $J = 6,0$ Hz; 2H); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz; CDCl_3) δ 144,99; 132,59; 129,90; 127,79; 65,82; 28,62; 21,57.

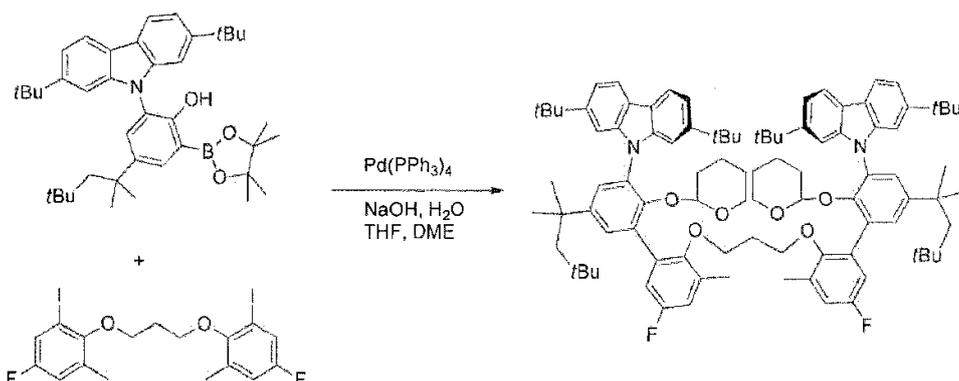
20 Preparación de 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano.



25 A *N,N*-dimetilformamida (250 mL) se añadió 2-yodo-4-fluoro-6-metilfenol (13,09 g, 51,94 mmol), bis(4-metilbencenosulfonato de) propano-1,3-diilo (9,99 g, 25,98 mmol) y K_2CO_3 (15,08 g, 109,11 mmol). Se calentó esta mezcla a 100°C durante 30 minutos y después se concentró a sequedad. Se absorbió el residuo en una mezcla de cloruro de metileno/agua 50/50 (200 mL) y se extrajo con cloruro de metileno (3 x 100 mL). Se lavó la fase orgánica con 500 mL cada una de NaOH acuoso 2 N, agua después salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por una almohadilla de gel de sílice y se concentró para proporcionar 9,80 g (69,4 %) de producto como polvo blanco.

30 RMN de ^1H (400 MHz; CDCl_3) δ 7,31 (m; 2H); 6,88 (m; 2H); 4,08 (t; $J = 6,5$ Hz; 4H); 2,44 (p; $J = 6,5$ Hz; 2H); 2,34 (s; 6H), RMN de ^{13}C (101 MHz; cdcl_3) δ 158,44 (d; $J = 247,1$ Hz); 153,56 (d; $J = 3,0$ Hz); 133,09 (d; $J = 8,3$ Hz); 123,39 (d; $J = 24,8$ Hz); 117,92 (d; $J = 22,3$ Hz); 91,35 (d; $J = 9,5$ Hz); 70,13 (d; $J = 1,0$ Hz); 31,04; 17,43 (d; $J = 1,2$ Hz), RMN de ^{19}F (376 MHz; CDCl_3) δ -118,17 (t; $J = 8,1$ Hz).

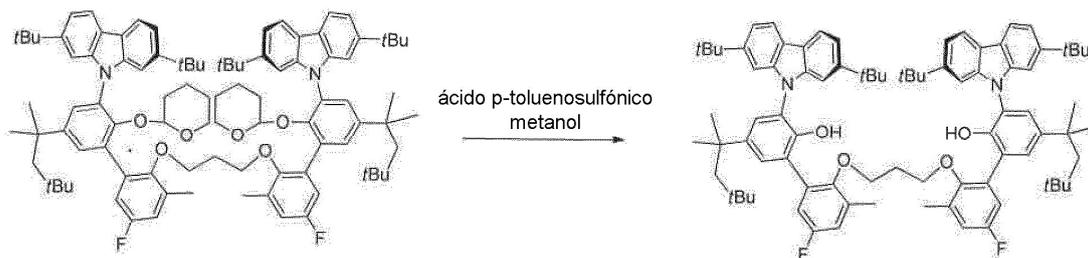
Preparación de 1,3-bis((3'-(2,7-di-*terc*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-3-metil-2'-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propano.



35

A un matraz de fondo redondo en atmósfera de N_2 se añadió 2,7-di-*terc*-butil-9-(2-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (7,52 g, 9,89 mmol) (mmol ajustado basándose en una pureza del 91,2 % por HPLC), dimetoxietano (120 mL), una disolución de NaOH (1,30 g, 32,50 mmol) en agua (35 mL), tetrahidrofurano (60 mL) y 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (2,56 g, 4,70 mmol). Se purgó el sistema con N_2 durante aproximadamente 15 minutos y se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (303 mg, 0,26 mmol). Se calentó para hacer hervir a reflujo la mezcla a 85 °C durante 48 horas, después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriado se formó un precipitado en el matraz de reacción que se aisló por filtración a vacío y se secó con alto vacío durante una hora para proporcionar 6,10 g del ligando protegido bruto. Este ligando protegido se usó como tal en la siguiente etapa.

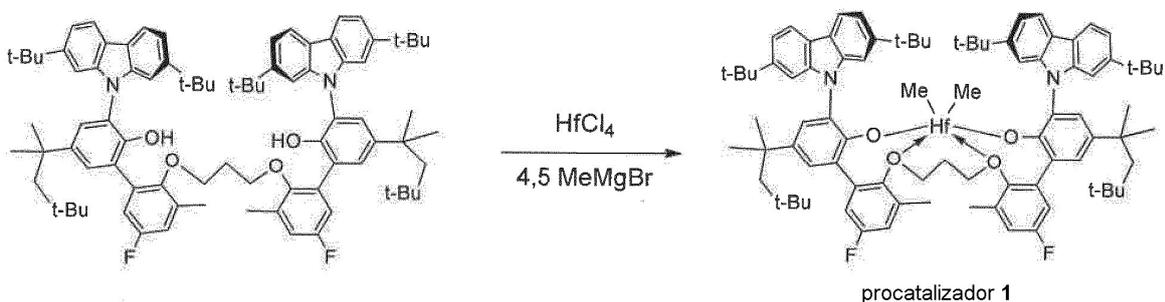
- 10 Preparación de 2',2''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-di-*terc*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol) (Ligando DOC-6156).



Al ligando protegido bruto se añadió una mezcla de metanol/tetrahidrofurano 1:1 (200 mL) y aproximadamente 100 mg de ácido p-toluenosulfónico monohidratado. Se calentó la disolución a 60 °C durante 8 horas, después se dejó enfriar y se concentró. Se disolvió el residuo con cloruro de metileno (250 mL), se lavó con salmuera (250 mL), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por una almohadilla de gel de sílice, después se concentró para proporcionar 4,92 g de ligando bruto. Se purificó este producto bruto por cromatografía rápida usando una columna P/N 5146135 Grace Reveleris de 330 g en un instrumento ISCO eluyendo con acetato de etilo al 2 % en hexanos para proporcionar 4,23 g (71,7 %) del producto puro como un polvo blanco.

- 20 RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8,03 (dd; $J = 8,2$; 0,5 Hz; 4H); 7,44 (dd; $J = 5,1$; 2,4 Hz; 4H); 7,33 (dd; $J = 8,3$; 1,7 Hz; 4H); 7,00 (dd; $J = 8,8$; 3,0 Hz; 1H); 6,84 (ddd; $J = 8,7$; 3,1; 0,6 Hz; 1H); 6,18 (s; 2H); 3,66 (t; $J = 6,4$ Hz; 4H); 1,97 (s; 6H); 1,76 (s; 3H); 1,74 (pent; $J = 6,4$ Hz; 2H); 1,40 (s; 12H); 1,30 (s; 36H); 0,83 (s; 18H); RMN de ^{13}C (101 MHz; $CDCl_3$) δ 158,82 (d; $J = 243,2$ Hz); 150,16 (d; $J = 2,5$ Hz); 149,09; 147,76; 142,87; 141,68; 133,48 (d; $J = 8,6$ Hz); 132,89 (d; $J = 8,7$ Hz); 129,12; 127,50; 126,28 (d; $J = 1,5$ Hz); 124,99; 121,07; 119,51; 117,74; 117,18 (d; $J = 22,5$ Hz); 116,07 (d; $J = 23,1$ Hz); 106,20; 70,87; 57,17; 38,25; 35,06; 32,51; 31,91; 31,75; 31,66; 30,73; 16,44; 16,43.
- 25 RMN de ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) δ -118,80 (t, $J = 8,5$ Hz). HRMS (ESI, $M + NH_4^+$): (m/z) calculado para $C_{85}H_{108}F_2N_3O_4$ 1.272,830, encontrado 1.272,830.

Preparación de precatalizador 1

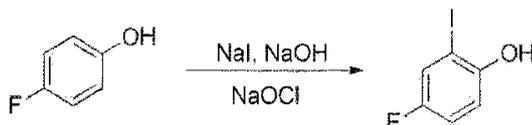


- 30 Se suspendieron ligando (0,4778 g, 0,38 mmol) y $HfCl_4$ (0,122 g, 0,38 mmol) en 35 mL de tolueno frío (-30 °C). A esta mezcla se añadieron 0,56 mL de disolución de dietil éter 3 M de $MeMgBr$. La mezcla de reacción permaneció amarillo pálido durante aproximadamente 20 min y después empezó a oscurecer. Después de 1,5 h de agitación, se retiró el disolvente a presión reducida. Se añadieron al residuo 20 ml de tolueno seguido por 25 ml de hexano. Se filtró la suspensión proporcionando una disolución incolora. Se retiró el disolvente a presión reducida proporcionando 0,367 g de sólido blanco. Rendimiento 66,0 %. Se dejaron crecer los cristales para análisis de rayos X en C_6D_6 en el tubo de RMN.

RMN de 1H (400 MHz, tolueno) δ 8,14 (d; $J = 8,2$ Hz; 2H); 7,98 (d; $J = 8,2$ Hz; 2H); 7,85 (d; $J = 1,6$ Hz; 2H); 7,79 (d; $J = 2,5$ Hz; 2H); 7,61 (d; $J = 1,6$ Hz; 2H); 7,46 (dd; $J = 8,2$; 1,6 Hz; 2H); 7,32 (d; $J = 2,5$ Hz; 2H); 7,30 (dd; $J = 8,2$; 1,6 Hz; 2H); 6,86 (dd; $J = 8,9$; 3,2 Hz; 2H); 6,12 (d; $J = 5,1$ Hz; 2H); 3,49 (td; $J = 9,9$; 4,9 Hz; 2H); 3,27 (td; $J = 10,5$; 5,5

Hz; 2H); 1,72 (d; J = 14,4 Hz; 1H); 1,59 (d; J = 14,4 Hz; 11H); 1,57 (s; 18H); 1,36 - 1,31 (m; 2H); 1,27 (s; 6H); 1,26 (s; 6H); 1,25 (s; 18H); 1,12 (s; 6H); 0,87 (s; 18H); -0,93 (s; 6H), RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz; tolueno) δ 160,47 (d; J = 246,3 Hz); 153,83; 149,41 (d; J = 2,7 Hz); 149,38; 147,86; 142,19; 141,51; 140,54; 135,89 (d; J = 8,6 Hz); 135,11 (d; J = 8,9 Hz); 130,45 (d; J = 1,4 Hz); 128,34; 127,81; 126,82; 123,46; 120,93; 120,27; 118,93; 117,48; 117,34 (d; J = 23,5 Hz); 117,21 (d; J = 22,5 Hz); 109,65; 107,68; 76,14; 57,86; 50,94; 38,28; 35,48; 35,24; 33,08; 32,76; 32,40; 32,02; 31,68; 30,32; 29,96; 16,45. RMN de ^{19}F (376 MHz; benceno- d_6) δ -115,22 (t; J = 8,6 Hz).

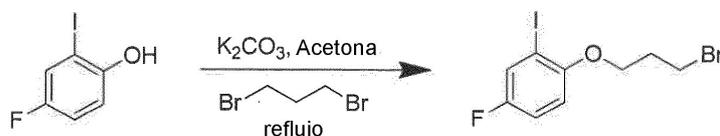
Preparación de 4-fluoro-2-yodofenol



10 A metanol (200 mL) a 0 °C - 10 °C se añadió 4-fluorofenol (8,00 g, 71,37 mmol), NaI (12,84 g, 85,64 mmol) y NaOH (3,43 g, 85,64 mmol). Se dejó con agitación esta disolución durante ~ 15 minutos a 0 °C - 10 °C antes de que se añadiera gota a gota NaOCl (133 mL de disolución al 5 % en peso de lejía comercial, 92,77 mmol) durante el periodo de 1 hora, después se dejó con agitación durante una hora adicional a 0 °C - 10 °C. Se enfrió rápidamente la reacción con tiosulfato sódico acuoso al 10 % en peso (50 mL), después se acidificó la mezcla de reacción después con HCl al 10 %. Se extrajo la disolución orgánica en cloruro de metileno (300 mL), se lavó con 500 mL cada uno de tiosulfato sódico al 10 % en peso, agua, después salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por una almohadilla de gel de sílice después se concentró para proporcionar un compuesto bruto. Este producto bruto se purificó por recristalización de hexanos para proporcionar 11,52 g (67,8 %) de compuesto como cristales blancos.

15 RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 7,36 (dd; J = 7,6; 2,9 Hz; 1H); 6,97 (ddd; J = 8,9; 7,7; 2,9 Hz; 2H); 6,92 (dd; J = 9,0; 4,9 Hz; 1H); 5,10 (s; 1H); RMN de ^{13}C (101 MHz; Cloroformo- d) δ 156,42 (d; J = 243,0 Hz); 151,45 (d; J = 2,6 Hz); 124,34 (d; J = 25,3 Hz); 116,83 (d; J = 23,1 Hz); 115,08 (d; J = 7,8 Hz); 84,23 (d; J = 9,0 Hz); RMN de ^{19}F (376 MHz; CDCl_3) δ -122,52 (dt; J = 7,6; 4,9 Hz).

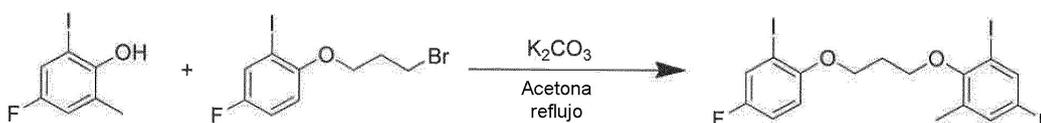
Preparación de 1-(3-bromopropoxi)-4-fluoro-2-yodobenceno



25 Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. Se cargó el matraz con 4-fluoro-2-yodofenol (7,0020 g, 29,420 mmol), carbonato de potasio (8,2954 g, 60,020 mmol), 1,3-dibromopropano (59,00 mL, 581,262 mmol) y acetona (200 mL). Se agitó la mezcla hasta disolución completa y se calentó para hacerla hervir a reflujo durante la noche. Se muestreó la disolución para análisis por GC/MS (0,1 mL de muestra diluida en acetona y se filtró) para determinar la terminación de la reacción. Después de 16,5 horas, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y se filtró por filtración a vacío. Se lavó el matraz de fondo redondo con acetona (2 x 20 mL) y se filtró también. Se concentró el líquido filtrado por evaporación rotatoria para retirar la acetona. Se destiló a vacío la disolución amarilla que quedaba (temperatura del manto de calentamiento 80 °C - 100 °C) para retirar el 1,3-dibromopropano restante. Quedó un aceite pardo bruto que se analizó por RMN de ^1H . Se disolvió el aceite pardo en una cantidad pequeña de hexanos y se purificó por cromatografía de columna en el sistema Isco CombiFlash usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 0 % - 5 % en hexanos para 2 volúmenes de columna, aumentando después a acetato de etilo al 5 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Se analizaron las fracciones por TLC y GC/MS. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un aceite amarillo. Se secó el aceite amarillo a alto vacío para proporcionar 8,99 g (85,1 %).

40 RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 7,47 (dd; J = 7,6; 3,0 Hz; 1H); 6,99 (ddd; J = 9,0; 7,8; 3,0 Hz; 1H); 6,73 (dd; J = 9,0; 4,6 Hz; 1H); 4,07 (t; J = 5,7 Hz; 2H); 3,68 (t; J = 6,4 Hz; 2H); 2,32 (p; J = 6,2 Hz; 2H). RMN de ^{13}C (126 MHz; CDCl_3) δ 156,64 (d; J = 243,6 Hz); 153,60 (d; J = 2,6 Hz); 125,81 (d; J = 24,9 Hz); 115,49 (d; J = 22,5 Hz); 112,22 (d; J = 8,2 Hz); 67,02; 32,08; 30,15. RMN de ^{19}F (376 MHz; CDCl_3) δ -121,86 - -121,97 (m).

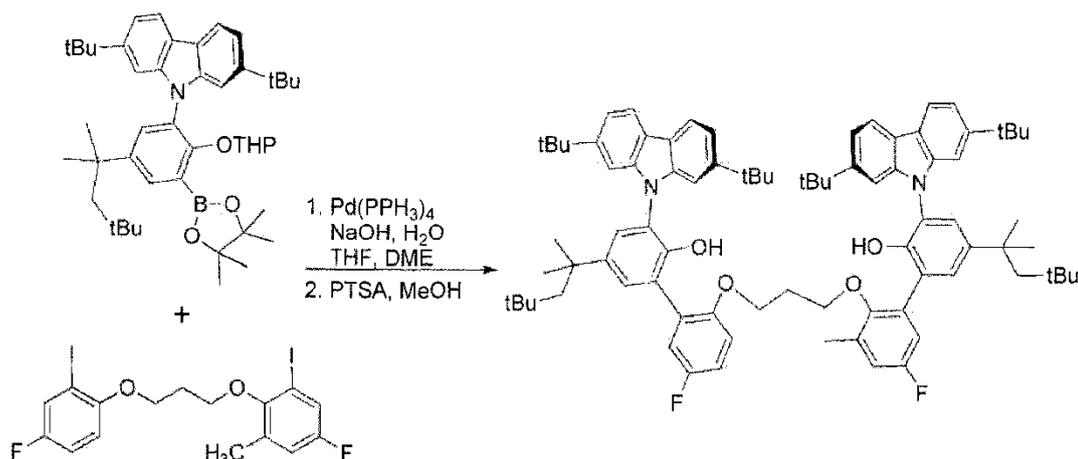
Preparación de 5-fluoro-2-(3-(4-fluoro-2-yodofenoxi)propoxi)-1-yodo-3-metilbenceno



Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. Se cargó el matraz con 1-(3-bromopropoxi)-4-fluoro-2-yodobenceno (8,9856 g, 25,032 mmol), 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (6,3096 g, 25,036 mmol), carbonato de potasio (7,400 g, 53,542 mmol) y acetona (165 mL). Se agitó la mezcla hasta disolución completa y se calentó para hacerla hervir a reflujo durante la noche. Se muestreó la disolución para análisis por GC/MS (0,1 mL de muestra diluida en acetona y se filtró) para determinar la terminación. Después de 16 horas, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y se filtró por filtración a vacío. Se lavó el matraz de fondo redondo con acetona (2 x 20 mL) y se filtró también. Se concentró el líquido filtrado por evaporación rotatoria para proporcionar el producto bruto como aceite pardo oscuro. Se analizó el producto bruto por RMN de ^1H . Se disolvió el aceite pardo oscuro en una cantidad pequeña de hexanos y se purificó por cromatografía de columna en el sistema Isco CombiFlash usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 0 % - 5 % en hexanos para 2 volúmenes de columna, aumentando después a acetato de etilo al 5 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Se analizaron las fracciones por TLC y GC/MS. Se combinaron las fracciones puras y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un producto puro como sólido amarillo. Se secó el sólido amarillo a alto vacío para proporcionar 11,55 g (87,1 %).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,49 (dd; J = 7,6; 3,0 Hz; 1H); 7,29 (ddd; J = 7,5; 3,0; 0,7 Hz; 1H); 7,01 (ddd; J = 9,0; 7,8; 3,0 Hz; 1H); 6,85 (ddd; J = 8,6; 3,0; 0,8 Hz; 1H); 6,76 (dd; J = 9,0; 4,6 Hz; 1H); 4,25 (t; J = 5,9 Hz; 2H); 4,07 (t; J = 6,0 Hz; 2H); 2,34 (p; J = 5,9 Hz; 2H); 2,27 (d; J = 0,7 Hz; 3H); RMN de ^{13}C (101 MHz; CDCl_3) δ 158,73 (d; J = 181,2 Hz); 156,28 (d; J = 178,1 Hz); 153,85 (d; J = 2,1 Hz); 153,05 (d; J = 3,1 Hz); 133,14 (d; J = 8,2 Hz); 125,99 (d; J = 25,1 Hz); 123,26 (d; J = 24,8 Hz); 117,89 (d; J = 22,2 Hz); 115,55 (d; J = 22,4 Hz); 111,75 (d; J = 8,1 Hz); 91,33 (d; J = 9,3 Hz); 85,81 (d; J = 8,2 Hz); 68,89 (d; J = 1,3 Hz); 65,82; 29,86; 17,22 (d; J = 1,3 Hz). RMN de ^{19}F (376 MHz; CDCl_3) δ -117,93 - -118,11 (m); -122,39 - -122,55 (m).

Preparación de 3-(2,7-di-*terc*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-3((3'-(2,7-di-*terc*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol

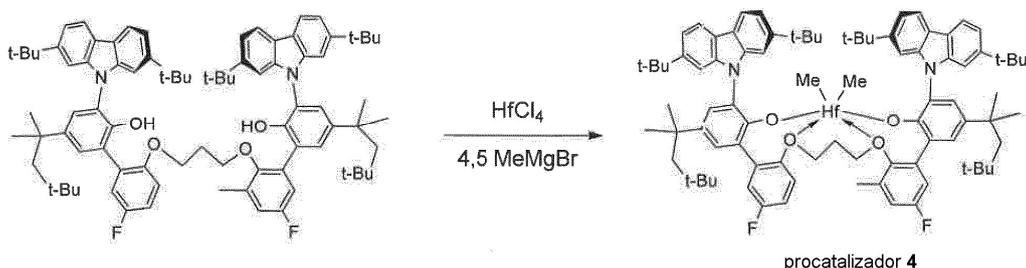


Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. Se cargó el matraz con 2,7-di-*terc*-butil-9-(2-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (9,4182 g, 13,575 mmol), 1,2-DME (170 mL), una disolución de NaOH (1,8145 g, 45,438 mmol) en agua (49 mL), THF (57 mL) y 5-fluoro-2-(3-(4-fluoro-2-yodofenoxi)propoxi)-1-yodo-3-metilbenceno (3,4233 g, 6,458 mmol). Se agitó la disolución y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos, después se añadió $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,5432 g, 0,470 mmol). Se calentó la mezcla para hacerla hervir a reflujo a 85 °C durante 19 horas y se comprobó la terminación por TLC (acetato de etilo al 5 % en hexanos). Después de 19 horas, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente. Se transfirió la mezcla a un embudo de decantación para una separación de fases. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración a vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido de color naranja dorado espumoso (22,73 g) como un ligando protegido bruto. Se analizó el ligando bruto por RMN de ^1H . Se disolvió el ligando bruto protegido en una mezcla de tetrahydrofurano (250 mL) y metanol (250 mL), se calentó después a 60 °C. Se añadió a la disolución ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (3,0380 g, 15,971 mmol) hasta que la disolución se hizo ácida. Se agitó la reacción a 60 °C durante la noche y se comprobó la terminación por TLC (acetato de etilo al 5 % en hexanos). Se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y después se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido pegajoso pardo (15,13 g). Se analizó el sólido por RMN de ^1H . Se disolvió el producto bruto en cloroformo y se añadió gel de sílice. Se concentró la suspensión por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo seca. Se cargó la mezcla en polvo en el sistema Isco CombiFlash y se barrió usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 2 % - 5 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Se analizaron las fracciones por TLC. Se combinaron las fracciones puras y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un sólido cristalino amarillo claro. Para retirar trazas de acetato de etilo, se disolvió el sólido en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para

proporcionar un sólido cristalino amarillo claro (repetido dos veces). Se secó el sólido a alto vacío para proporcionar 6,17 g (77,0 %).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,12 (d; J = 8,3 Hz; 2H); 8,08 (d; J = 8,2 Hz; 2H); 7,55 (d; J = 2,4 Hz; 1H); 7,51 (d; J = 2,2 Hz; 1H); 7,43 (c; J = 2,4 Hz; 2H); 7,40 (t; J = 1,9 Hz; 2H); 7,38 (t; J = 1,9 Hz; 2H); 7,19 (dd; J = 8,9; 3,2 Hz; 1H); 7,17 (dd; J = 1,6; 0,7 Hz; 2H); 7,15 (d; J = 1,0 Hz; 2H); 7,09 (dd; J = 8,8; 3,4 Hz; 1H); 6,88 (ddd; J = 8,6; 3,1; 0,9 Hz; 1H); 6,79 (ddd; J = 8,9; 7,8; 3,1 Hz; 1H); 6,63 (s; 1H); 6,48 (dd; J = 9,1; 4,5 Hz; 1H); 5,71 (s; 1H); 3,96 (t; J = 6,7 Hz; 2H); 3,69 (t; J = 5,5 Hz; 2H); 2,01 (s; 3H); 1,88 (p; J = 6,0 Hz; 2H); 1,83 (s; 2H); 1,79 (s; 2H); 1,49 (s; 6H); 1,44 (s; 6H); 1,37 (s; 18H); 1,36 (s; 18H); 0,89 (s; 9H); 0,87 (s; 9H). RMN de ^{19}F (376 MHz; CDCl_3) δ -118,16 (t; J = 8,7 Hz); -122,85 - -122,93 (m).

10 Preparación de procatalizador 4

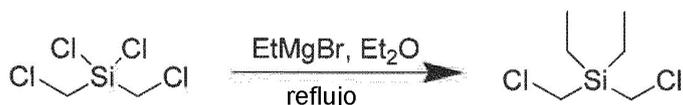


Se montó la reacción en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl_4 (0,1033 g, 0,3225 mmol) y tolueno (20 mL). Se enfrió la suspensión a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ en el congelador de la caja de guantes durante 30 minutos. A la suspensión fría agitada se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en dietil éter (0,45 mL, 1,35 mmol). Se agitó la mezcla enérgicamente durante 2 minutos. Se puso el sólido en disolución, pero la disolución de reacción fue turbia y amarillenta. A la mezcla se añadió el ligando (0,4000 g, 0,3221 mmol) como un sólido. Se enjuagó el vial que contenía el sólido con tolueno (2,0 mL). Se añadió el disolvente de aclarado a la mezcla de reacción. La reacción fue seguida por RMN. Después de agitación durante 1,5 horas, se filtró la mezcla de reacción (embudo de medio fritado). Se lavó la torta de masa filtrante con dos porciones de 10 ml de tolueno. A la disolución de líquido filtrado incolora se añadieron hexanos (5 ml) y se concentró a vacío para proporcionar un sólido blanco. Al sólido se añadió tolueno (30 ml) y se agitó hasta que casi todo el sólido estuvo en disolución. Después se añadieron hexanos (25 ml). Se filtró la disolución amarillenta turbia (filtro de jeringa) y se concentró a alto vacío para proporcionar 0,4317 g (92,5 %) del complejo de Hf como un sólido de color café claro.

Se obtuvo una muestra analítica para rayos X por recristalización de benceno- d_6 .

RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 8,20 (dd; J = 8,2; 0,5 Hz; 1H); 8,15 (td; J = 8,3; 0,6 Hz; 2H); 8,04 (dd; J = 8,3; 0,6 Hz; 1H); 7,92 (d; J = 1,3 Hz; 1H); 7,81 (d; J = 2,5 Hz; 1H); 7,73 (ddd; J = 13,7; 1,7; 0,6 Hz; 2H); 7,68 (d; J = 2,3 Hz; 2H); 7,46 (dd; J = 8,2; 1,7 Hz; 1H); 7,41 (dd; J = 3,2; 1,6 Hz; 1H); 7,39 (dd; J = 3,2; 1,9 Hz; 2H); 7,35 (dd; J = 8,3; 1,7 Hz; 1H); 7,24 (d; J = 2,5 Hz; 1H); 6,94 (td; J = 9,1; 3,2 Hz; 2H); 6,26 (ddd; J = 8,9; 7,4; 3,2 Hz; 1H); 6,13 (dd; J = 8,7; 3,1 Hz; 1H); 5,69 (dd; J = 8,9; 5,0 Hz; 1H); 3,79 (td; J = 10,0; 5,2 Hz; 1H); 3,66 (td; J = 10,2; 4,9 Hz; 1H); 3,52 (td; J = 9,7; 5,6 Hz; 1H); 3,16 (td; J = 10,5; 5,2 Hz; 1H); 1,64 - 1,56 (m; 2H); 1,49 (s; 9H); 1,44 (s; 9H); 1,37 - 1,29 (m; 2H); 1,26 (s; 10H); 1,25 (s; 6H); 1,20 - 1,17 (m; 6H); 0,89 (s; 9H); 0,80 (s; 9H); -0,69 (s; 2H); -1,10 (s; 2H). RMN de ^{19}F (376 MHz; C_6D_6) δ -113,82 (ddd; J = 9,0; 7,3; 5,0 Hz); -115,71 (t; J = 8,4 Hz).

Preparación de bis(clorometil)diethylsilano:

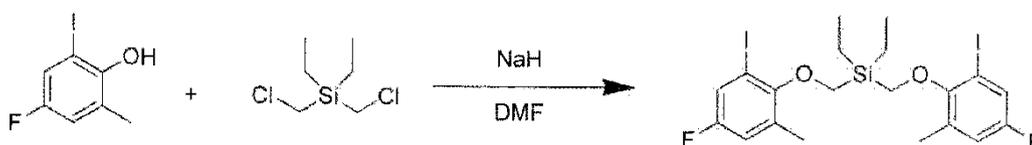


Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. Se puso el matraz en atmósfera nitrógeno y se cargó con bromuro de etilmagnesio (40 mL, 120 mmol) y dietil éter (60 mL). A la disolución se añadió bis(clorometil)diclorosilano (9,5002 g, 47,993 mmol) mediante jeringa. Se calentó la mezcla para hacerla hervir a reflujo. Después de algunos minutos la mezcla blanca turbia se volvió transparente y se observó un precipitado blanco. Se calentó para hacer hervir a reflujo la reacción durante 5 horas y después se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla y se lavó la torta de masa filtrante con dos porciones de 30 ml de dietil éter. Se agitó lentamente el líquido filtrado, se enfrió a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (baño de agua de hielo) y se añadió lentamente HCl acuoso 0,1 M (29 mL) mediante un embudo de adición. Mientras se añadía el HCl 0,1 M, empezaron a formarse sólidos. Se transfirió la mezcla a un embudo de decantación y se dejaron los sólidos blancos. Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa brumosa blanca con

dos porciones de 15 ml de dietil éter. Se combinaron las fases orgánicas, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración a vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar como producto bruto un aceite amarillo claro. Se secó el aceite bruto a alto vacío durante 1 hora para proporcionar 7,6709 g (86,3 %) del producto.

5 RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 2,94 (d, $J = 0,4$ Hz, 4H), 1,03 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H), 0,80 (c, $J = 7,8$ Hz, 3H). Referencia: Anderson, W. K.; Kasliwal, R.; Houston, D. M.; Wang, Y.; Narayanan, V. L.; Haugwitz, R. D.; Plowman, J. J. *Med. Chem.* **1995**, 38, 3789-3797.

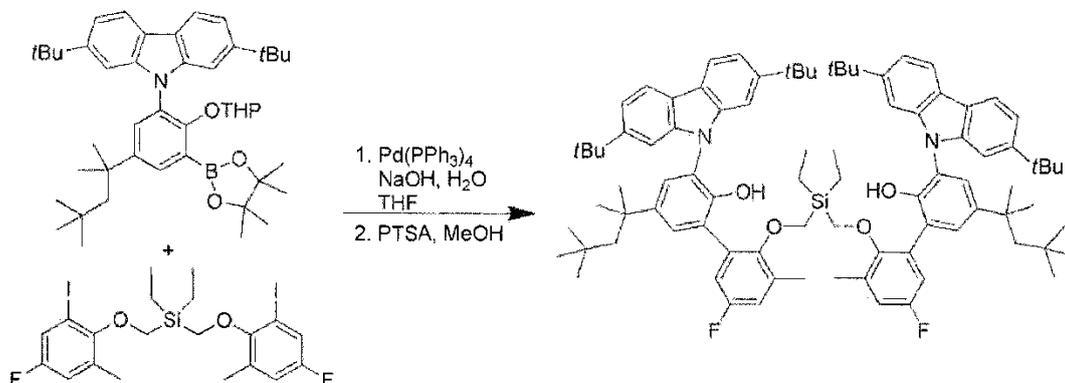
Preparación de dietilbis((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano



10 Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de un condensador, dos septos, una barra de agitación magnética y una entrada de gas nitrógeno. Se puso el matraz en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro de sodio (95 %, 0,4137 g, 16,376 mmol) y *N,N*-dimetilformamida anhidra (8,5 mL). Se enfrió la suspensión a 0 °C y se añadió lentamente una disolución de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (4,2466 g, 16,850 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (8,5 mL) mediante jeringa a una velocidad para mantener el control de la reacción (desprendimiento de hidrógeno). Se retiró el baño de hielo y se agitó la mezcla rojiza resultante durante 30 minutos. Después se añadió una disolución de bis(clorometil)diethylsilano (1,3002 g, 7,022 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (4,5 mL) mediante jeringa. Se calentó la mezcla de reacción a 60 °C durante 17 horas. Se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y después se enfrió a 0 °C (baño de hielo-agua). A la disolución enfriada se añadió lentamente agua (21,5 mL). Quedó un lodo espeso en el fondo del matraz cuando se transfirió la mezcla a un embudo de decantación. Se lavó el matraz con algo de acetato de etilo para disolver el lodo y se puso la disolución en el embudo de decantación. Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con tres porciones de 25 ml de acetato de etilo. Se combinaron las fases orgánicas y se lavaron con hidróxido de sodio 1 M (35 mL), después salmuera (21,5 mL). Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración a vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto bruto como un aceite pardo rojizo. Se disolvió el aceite en una cantidad pequeña de hexanos y se purificó por cromatografía de columna usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de diclorometano al 0 % - 5 % en hexanos sobre 2 volúmenes de columna, el resto en diclorometano al 5 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un aceite incoloro. Para retirar trazas de hexanos, se disolvió el aceite en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite incoloro (repetido dos veces). Se secó el aceite a alto vacío para proporcionar 3,1112 g (71,9 %) del producto como un sólido blanco opacificado.

25 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,29 (ddd; $J = 7,7; 3,1; 0,8$ Hz; 2H); 6,85 (ddd; $J = 8,8; 3,1; 0,9$ Hz; 2H); 3,86 (s; 4H); 2,32 (s; 6H); 1,21 (t; $J = 7,9$ Hz; 6H); 1,10 - 0,99 (m; 4H). RMN de ^{19}F (376 MHz; CDCl_3) δ -118,50 (t; $J = 8,1$ Hz).

Preparación de 2',2''-(((diethylsilanodiil)bis(metileno))bis(oxi))bis(3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)



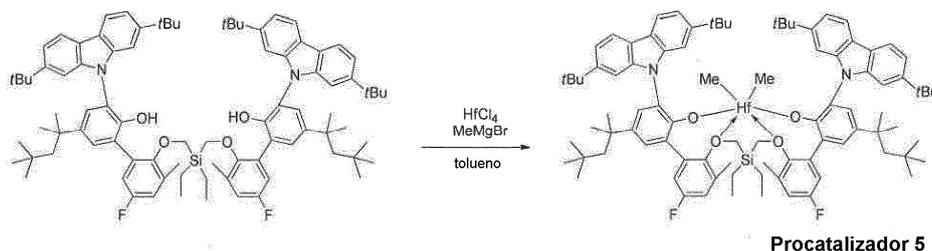
35 40 Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. Se cargó el matraz con 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (7,4057 g, 10,674 mmol), una disolución de hidróxido de sodio (1,3599 g, 33,998 mmol) en agua (33 mL), tetrahydrofurano (165 mL) y dietilbis((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano (2,9865 g, 4,846 mmol). Se agitó la disolución y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 45 minutos, después se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) (0,4079 g, 0,3529 mmol). Se calentó la mezcla para hacerla hervir a reflujo a 60 °C durante 23 horas y se analizó por HPLC en

cuanto a la terminación. Después de 24 horas, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente. Se separó la fase orgánica, se secó sobre sulfato de magnesio y se filtró por filtración a vacío. Se enjuagaron los sólidos con diclorometano. Se concentró el líquido filtrado por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido naranja dorado y pegajoso como un ligando bruto protegido (10,9973 g). Se disolvió el ligando en cloroformo y se añadió gel de sílice. Se concentró la suspensión por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco de gel de sílice y ligando. Se cargó la mezcla pulverulenta en el sistema Isco CombiFlash y se barrió usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de cloroformo al 30 % en hexanos para 6 volúmenes de columna (VC), aumentando a cloroformo al 50 % en hexanos sobre 3 VC, después el resto en cloroformo al 50 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Se combinaron las fracciones puras y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco (6,4445 g). Se disolvió el sólido en una mezcla de tetrahidrofurano (33 mL) y metanol (33 mL), se calentó después a 60 °C. A la disolución se añadió ácido para-toluenosulfónico monohidratado (0,1858 g, 0,9767 mmol). Se agitó la reacción a 60 °C durante la noche y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se concentró la mezcla por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo pálido, bruto, (5,9845 g). Se disolvió el sólido en cloroformo y se añadió gel de sílice. Se concentró la suspensión por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco de gel de sílice y ligando. Se cargó la mezcla en polvo en el sistema Isco CombiFlash y se barrió usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 2 % en heptano hasta que eluyó el producto. Se combinaron las fracciones puras y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo. Para retirar trazas de heptano, se disolvió el sólido en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo (repetido dos veces). Se secó el sólido a alto vacío para proporcionar 3,9614 g (61,6 %) de un sólido cristalino amarillo.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 7,99 (d; $J = 8,2$ Hz; 4H); 7,47 (d; $J = 2,4$ Hz; 2H); 7,39 (d; $J = 2,4$ Hz; 2H); 7,30 (dd; $J = 8,2$; 1,6 Hz; 4H); 7,15 (amplio s; 4H); 6,94 (dd; $J = 8,9$; 3,1 Hz; 2H); 6,87 (dd; $J = 8,6$; 3,2 Hz; 2H); 6,48 (amplio s; 2H); 3,45 (s; 4H); 2,08 (s; 6H); 1,73 (s; 4H); 1,39 (s; 12H); 1,29 (s; 36H); 0,79 (s; 18H); 0,35 (amplio s; 10H).

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) δ -118,32 - -119,14 (amplio s).

25 Preparación de procatalizador 5

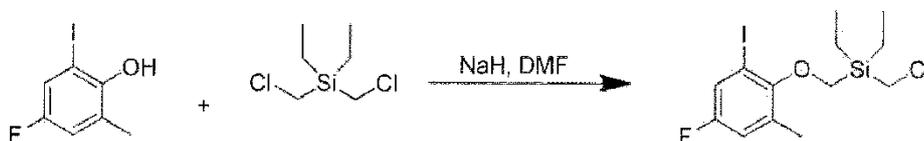


Se montó la reacción en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl_4 (0,1258 g, 0,3928 mmol) y tolueno (24 mL). Se enfrió la suspensión a -25 °C en el congelador de la caja de guantes durante 30 minutos. A la suspensión fría agitada se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en dietil éter (0,55 mL, 1,65 mmol). Se agitó la mezcla enérgicamente durante 2 minutos. Se puso el sólido en disolución, pero la disolución de reacción fue turbia y amarillenta. A la mezcla se añadió el ligando (0,5023 g, 0,3783 mmol) como un sólido. Se enjuagó el matraz que contenía el sólido con tolueno (3,0 mL). Se añadió el disolvente de aclarado a la mezcla de reacción. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 5,5 horas. A la mezcla amarilla se añadieron hexanos (12 mL) y se filtró la suspensión. Se concentró la disolución amarilla transparente a vacío durante la noche para proporcionar 0,412 g (71,0 %) del producto como un sólido amarillo.

RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 8,19 (d; $J = 8,2$ Hz; 2H); 8,10 (d; $J = 8,3$ Hz; 2H); 7,83 (d; $J = 1,6$ Hz; 2H); 7,76 (d; $J = 2,5$ Hz; 2H); 7,74 (d; $J = 1,6$ Hz; 2H); 7,49 (dd; $J = 8,2$; 1,6 Hz; 2H); 7,41-7,33 (m; 4H); 6,93 (dd; $J = 8,9$; 3,2 Hz; 2H); 6,14 (dd; $J = 8,2$; 3,3 Hz; 2H); 3,91 (d; $J = 14,1$ Hz; 2H); 3,47 (d; $J = 14,1$ Hz; 2H); 1,62 (d; $J = 14,6$ Hz; 2H); 1,57 (d; $J = 14,4$ Hz; 2H); 1,53 (s; 18H); 1,26 (d; $J = 2,5$ Hz; 30H); 1,13 (s; 6H); 0,82 (s; 18H); 0,56 (t; $J = 8,0$ Hz; 6H); 0,26 - 0,06 (m; 4H); -0,72 (s; 6H).

RMN de ^{19}F (376 MHz, C_6D_6) δ -116,35 (t, $J = 8,3$ Hz).

Preparación de (clorometil)diel((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano



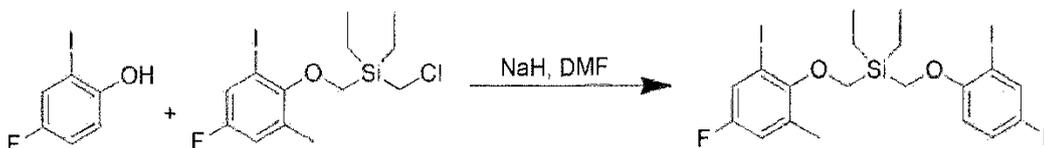
Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de dos septos y una entrada de gas nitrógeno. Se puso el matraz en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro de sodio (95 %, 0,2496 g, 10,400 mmol) y se añadió *N, N*-

dimetilformamida anhidra (10,0 mL) mediante jeringa. Se enfrió la suspensión a 0 °C mediante un baño de agua de hielo. Se añadió a la suspensión una disolución de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (2,4753 g, 9,822 mmol) en *N, N*-dimetilformamida anhidra (10,0 mL) mediante jeringa a una velocidad para mantener el control de la reacción (desprendimiento de hidrógeno). Se retiró el baño de agua de hielo y se agitó la disolución parda resultante durante 30 minutos a temperatura ambiente. Otro matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de una barra de agitación magnética, dos septos, un embudo de adición y una entrada de gas nitrógeno. Se puso el matraz en atmósfera de nitrógeno y cargado con una disolución de bis(clorometil)diethylsilano (5,4571 g, 29,471 mmol) en *N, N*-dimetilformamida anhidra (12,5 mL) se añadió mediante jeringa. La disolución previa de fenóxido de la reacción de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol e hidruro de sodio en *N, N*-dimetilformamida anhidra se añadió al embudo de adición mediante jeringa. Se añadió la disolución gota a gota a la disolución de bis(clorometil)diethylsilano en *N, N*-dimetilformamida anhidra a temperatura ambiente. Después de 1 hora, se determinó que se había completado la reacción. Se filtraron los sólidos en el fondo del matraz por filtración a vacío y se lavaron con dos porciones de 5 ml de acetato de etilo. Se transfirió el líquido filtrado a un matraz de fondo redondo y se enfrió a 0 °C (baño de agua de hielo). A la disolución enfriada se añadió lentamente HCl acuoso 1 M (16,5 mL) mediante un embudo de adición (a una velocidad para mantener el control de la reacción). Se concentró la reacción por evaporación rotatoria (temperatura del baño = 60 °C - 75 °C) para retirar tanta *N, N*-dimetilformamida como fuera posible. Se absorbió la disolución restante en agua (33 mL), se transfirió a un embudo de decantación y después se añadió acetato de etilo (33 mL). Se separaron las fases. Se extrajo la fase acuosa con acetato de etilo (4 x 33 mL). Se lavaron las fases orgánicas combinadas con agua (33 mL). Se formó una pequeña emulsión entre las dos fases. Se añadió un chorrito de agua y se agitó el embudo con movimientos circulares (repetido hasta que desapareció la emulsión). Se separaron las fases y se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración a vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el aceite bruto pardo rojizo. Se purificó el aceite por cromatografía de columna usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de hexanos al 100 % hasta que eluyó el producto. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un aceite amarillo pálido. Para retirar trazas de acetato de etilo y hexanos, se disolvió el aceite en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite amarillo pálido (repetido dos veces). Se secó el aceite a alto vacío para proporcionar 2,0211 g (51,4 %) del producto como un aceite amarillo pálido.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,29 (ddc; $J = 7,5; 3,1; 0,6$ Hz; 1H); 6,85 (ddc; $J = 8,7; 3,1; 0,7$ Hz; 1H); 3,74 (s; 2H); 3,09 (s; 2H); 2,31 (t; $J = 0,6$ Hz; 3H); 1,14 - 1,08 (m; 6H); 0,94 - 0,86 (m; 4H).

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) δ -118,34 (t, $J = 8,0$ Hz).

Preparación de dietil((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)((4-fluoro-2-yodofenoxi)metil)silano



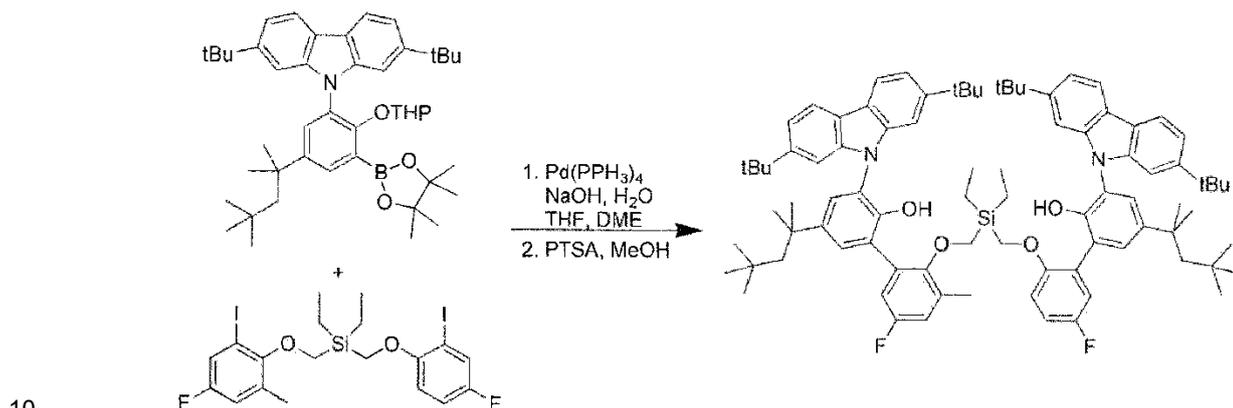
Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. Se puso el matraz en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro de sodio (0,2750 g, 11,458 mmol) y *N, N*-dimetilformamida anhidra (10 mL). Se enfrió la disolución a 0 °C (baño de agua de hielo). Se añadió lentamente una disolución de 4-fluoro-2-yodofenol (2,4893 g, 10,459 mmol) en *N, N*-dimetilformamida anhidra (10 mL) mediante jeringa para mantener el control de la reacción (desprendimiento de hidrógeno). Se agitó la mezcla de reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se añadió lentamente una disolución de (clorometil)diethyl((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano (3,4893 g, 8,707 mmol) en *N, N*-dimetilformamida anhidra (4,5 mL) mediante jeringa a temperatura ambiente. Se agitó la disolución parda resultante a 60 °C. Después de 18,5 horas, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente. Se enfrió además la reacción a 0 °C (baño de agua de hielo) y se añadió lentamente agua (25 mL) (a una velocidad para mantener el control de la reacción). Se formaron sólidos durante la adición y permanecieron después de la adición. Se transfirió la mezcla a un matraz de fondo redondo de 1 boca. Se disolvieron los sólidos en diclorometano y se transfirieron al matraz. Se concentró la mezcla por evaporación rotatoria (temperatura del baño = 60 °C - 75 °C) para retirar tanta *N, N*-dimetilformamida como fuera posible. Se absorbió la disolución restante en agua (30 mL), y se transfirió a un embudo de decantación y después se añadió acetato de etilo (30 mL). Se separaron las fases. Se extrajo la fase acuosa con cuatro porciones de 30 ml de acetato de etilo. Se lavaron las fases orgánicas combinadas con dos porciones de 21 ml de NaOH acuosa 1 M. Se lavó la fase orgánica con salmuera (25 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración a vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite color naranja bruto (4,7914 g). Se purificó el aceite bruto por cromatografía de columna usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de hexanos al 100 % para 1 volumen de columna (VC), aumentando a acetato de etilo al 5 % en hexanos sobre 1 VC, el resto en acetato de etilo al 5 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un aceite amarillo. Para retirar trazas de acetato de etilo y hexanos, se disolvió el aceite en diclorometano y se concentró por

evaporación rotatoria para proporcionar un aceite amarillo (repetido dos veces). Se secó el aceite a alto vacío para proporcionar 3,7015 g (70,6 %) del producto como un aceite amarillo.

5 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,48 (dd; $J = 7,6$; 3,0 Hz; 1H); 7,29 (ddd; $J = 7,6$; 3,0; 0,7 Hz; 1H); 7,03 (ddd; $J = 9,1$; 7,8; 3,0 Hz; 1H); 6,88 (dd; $J = 9,1$; 4,6 Hz; 1H); 6,83 (ddd; $J = 8,7$; 3,1; 0,8 Hz; 1H) 3,91 (s; 2H); 3,88 (s; 2H); 2,27 (t; $J = 0,7$ Hz; 3H); 1,21 -1,14 (m; 6H); 1,03 - 0,95 (m; 4H).

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) δ -118,35 (dd, $J = 8,4$, 7,7 Hz), -123,07 (dt, $J = 7,7$, 4,6 Hz).

Preparación de 3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-((((3'-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)metil)dietilsilil)metoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol

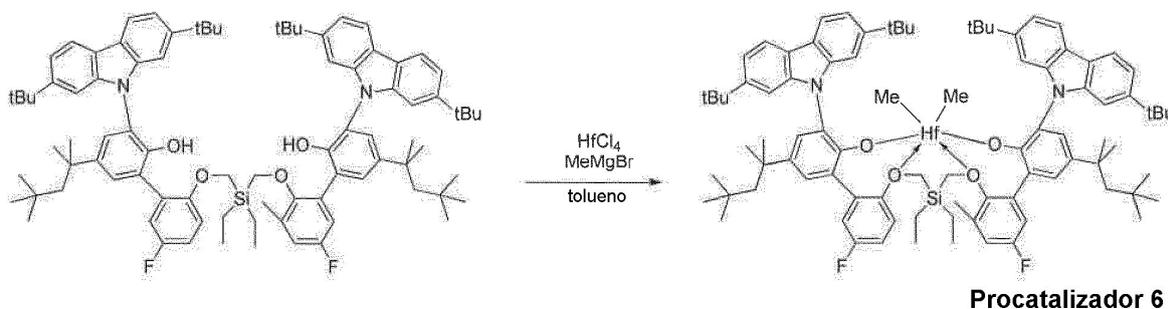


Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba provisto de una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. Se puso la matraz en atmósfera de nitrógeno y se cargó con 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (5,2419 g, 7,555 mmol), 1,2-dimetoxitano (85 mL) una disolución de hidróxido de sodio (0,9106 g, 22,765 mmol) en agua (25 mL), tetrahydrofurano (30 mL) y dietil((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)((4-fluoro-2-yodofenoxi)metil)silano (1,9770 g, 3,283 mmol). Se agitó la disolución y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos, después se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) (0,2755 g, 0,2384 mmol). La mezcla se calentó para hacerla hervir a reflujo a 85 °C. Después de 20 horas, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente. Se transfirió la mezcla a un embudo de decantación para una separación de fases. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio y se filtró por filtración a vacío. Se enjuagaron los sólidos con diclorometano (2 x 20 mL). Se concentró el líquido filtrado por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido naranja dorado y pegajoso como un ligando bruto protegido (15,6875 g). El ligando bruto protegido se disolvió en una mezcla de tetrahydrofurano (65 mL) y metanol (65 mL) después se calentó a 60 °C. Se añadió ácido *para*-toluenosulfónico monohidratado (0,2492 g, 1,310 mmol) a la disolución. Se agitó la reacción a 60 °C durante la noche y se comprobó la terminación por TLC. Se concentró el ligando hasta un sólido pegajoso de color naranja dorado (15,3856 g). Se disolvió el ligando en cloroformo y se añadió gel de sílice. Se concentró la suspensión por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco de gel de sílice y ligando. La mezcla pulverulenta se dividió en dos columnas separadas. Las dos columnas se cargaron en el sistema Isco CombiFlash y se barrió usando una columna Grace de 330 g. La primera columna se barrió usando un gradiente de diclorometano al 30 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Se analizaron las fracciones por TLC y se concentraron todas las fracciones que contenían el producto por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco ligeramente oscurecido. Se secó el sólido a alto vacío para proporcionar 1,4 g. Se barrió la segunda columna usando un gradiente de diclorometano al 30 % en hexanos para 2 volúmenes de columna, aumentando después a diclorometano al 35 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Se analizaron las fracciones por TLC, que mostró una combinación del ligando con otras impurezas. Se concentraron todas las fracciones que contenían la mayor parte del producto por evaporación rotatoria para proporcionar 2,1863 g de un sólido cristalino blanco ligeramente oscurecido. Se disolvió el sólido en cloroformo y se añadió gel de sílice. Se concentró la suspensión por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco de gel de sílice y ligando. Se cargó la mezcla en polvo en el sistema Isco CombiFlash y se barrió usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de diclorometano al 30 % en hexanos y aumentando después a diclorometano al 35 % en hexanos hasta que eluyó el producto. Se concentraron las fracciones que contenían el ligando por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco ligeramente oscurecido. Se secó el sólido a alto vacío para proporcionar 0,4672 g de un sólido cristalino blanco ligeramente oscurecido. El rendimiento total fue 1,8672 g (23,1 %) del producto como un sólido cristalino blanco ligeramente oscurecido.

45 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,05 (dd; $J = 8,2$; 0,6 Hz; 2H); 7,99 (dd; $J = 8,3$; 0,7 Hz; 2H); 7,48 (d; $J = 2,4$ Hz; 1H); 7,40 (d; $J = 2,4$ Hz; 1H); 7,35 (d; $J = 2,4$ Hz; 1H); 7,32 -7,28 (m; 4H); 7,24 (d; $J = 2,4$ Hz; 1H); 7,09 (d; $J = 1,6$ Hz; 2H); 7,00 (dd; $J = 8,9$; 3,2 Hz; 1H); 6,95 (dd; $J = 9,0$; 3,2 Hz; 1H); 6,82 (dd; $J = 8,7$; 3,0 Hz; 1H); 6,75 (s; 1H); 6,65

(ddd; $J = 8,9; 7,8; 3,1$ Hz; 1H); 6,18 (dd; $J = 9,1; 4,5$ Hz; 1H); 5,64 (s; 1H); 3,60 - 3,47 (amplio m; 2H); 3,38 (s; 2H); 1,90 (s; 3H); 1,74 (amplio s; 2H); 1,69 (s; 2H); 1,40 (s; 6H); 1,35 - 1,33 (m; 6H); 1,30 (s; 18H); 1,28 (s; 18H); 0,79 (s; 9H); 0,77 (s; 9H); 0,43 (t; $J = 7,7$ Hz; 6H); 0,36 - 0,31 (amplio m; 4H). RMN de ^{19}F (376 MHz; CDCl_3) δ -118,46 (t; $J = 8,9$ Hz), -123,65 (m).

5 Preparación de procatalizador 6



Se montó la reacción en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl_4 (0,0489 g, 0,1522 mmol) y tolueno (12 mL). Se enfrió la suspensión a -25 °C en el congelador de la caja de guantes durante 30 minutos a -25 °C. A la suspensión fría agitada se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M frío en dietil éter (0,20 mL, 0,60 mmol). Se agitó la mezcla enérgicamente durante 2 minutos. Se disolvió el sólido. La disolución de reacción era turbia y de color amarillo pálido. A la mezcla se añadió el ligando (0,2000 g, 0,1522 mmol) como un sólido a una velocidad para mantener el control de la reacción. Se enjuagó el matraz que contenía el sólido con tolueno (aproximadamente 2 mL). Se añadió el disolvente de aclarado a la mezcla de reacción. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas. A la mezcla parda se añadieron hexanos (12 mL). Se filtró la mezcla. Se concentró el líquido filtrado a alto vacío para proporcionar 0,2341 g (101,1 %) del producto deseado. Se atribuyó la masa en exceso a la trampa de tolueno residual en el sólido.

RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 8,19 (dd; $J = 8,2; 0,5$ fHz; 1H); 8,18 - 8,15 (m; 2H); 8,04 (dd; $J = 8,3; 0,6$ Hz; 1H); 7,82 (ddd; $J = 2,4; 1,7; 0,6$ Hz; 2H); 7,76 (d; $J = 2,5$ Hz; 1H); 7,72 (dd; $J = 1,7; 0,6$ Hz; 1H); 7,66 (dd; $J = 1,8; 0,6$ Hz; 1H); 7,63 (d; $J = 2,6$ Hz; 1H); 7,47 - 7,44 (dos m; 2H); 7,41 (ddd; $J = 8,3; 6,7; 1,7$ Hz; 2H); 7,35 (dd; $J = 8,3; 1,7$ Hz; 1H); 7,21 (d; $J = 2,6$ Hz; 1H); 6,99 - 6,95 (dos m; 2H); 6,55 (ddd; $J = 9,1; 7,3; 3,2$ Hz; 1H); 6,11 (ddd; $J = 8,4; 3,2; 0,7$ Hz; 1H); 5,44 (dd; $J = 9,1; 4,8$ Hz; 1H); 4,51 (d; $J = 13,7$ Hz; 1H); 4,37 (d; $J = 14,5$ Hz; 1H); 3,41 (d; $J = 13,7$ Hz; 1H); 3,28 (d; $J = 14,5$ Hz; 1H); 1,60 (s; 2H); 1,54 (s; 2H); 1,45 (s; 8H); 1,41 (s; 8H); 1,33 (d; $J = 1,1$ Hz; 4H); 1,28 (d; $J = 0,4$ Hz; 17H); 1,23 (s; 3H); 1,19 (s; 3H); 0,92 (s; 0H); 0,83 (s; 9H); 0,82 (s; 8H); 0,54 (dt; $J = 7,9; 2,7$ Hz; 6H); 0,25 - 0,09 (m; 3H); 0,10 - -0,06 (m; 1H); -0,58 (d; $J = 0,5$ Hz; 3H); -1,07 (d; $J = 0,5$ Hz; 3H).

RMN de ^{19}F (376 MHz, C_6D_6) δ -116,21 (m), -116,30 (t, $J = 8,8$ Hz).

Preparación de polímeros a base de etileno en un único reactor

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de estrecho intervalo de ebullición con marca registrada Isopar E comercialmente disponible en ExxonMobil Corporation) se purificaron con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. Se suministró hidrógeno en cilindros presurizados como un grado de pureza alto y no se purificó más. Se presurizó la corriente de alimentación (etileno) de monómeros del reactor mediante un compresor mecánico por encima de la presión de la reacción a 3,68 MPa (525 psig). Se presurizó el disolvente y alimentación de comonómero (1-octeno) mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión por encima de la presión de la reacción a 3,68 MPa (525 psig). Se diluyeron por lotes manualmente los componentes de catalizador individuales hasta las concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizaron hasta una presión por encima de la presión de reacción, a 3,68 MPa (525 psig). Se midieron todos los flujos de alimentación de la reacción con medidores de flujo másico y se controlaron de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El reactor de polimerización en disolución continuo consistía en un bucle circulante y controlado de manera independiente, isotérmico, no adiabático, lleno de líquido. El reactor tenía un control independiente de todas las alimentaciones de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes catalíticos frescos. La alimentación de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno combinada al reactor tuvo lugar con control de temperatura a cualquiera entre 5 °C y 50 °C y típicamente 25 °C, haciendo pasar la corriente de alimentación por un intercambiador de calor. La alimentación fresca de comonómero al reactor de polimerización se alimentó con la alimentación de disolvente. Se inyectó en el reactor la alimentación fresca total en cada reactor de polimerización, en dos puntos con volúmenes de reactor bastante iguales entre cada punto de inyección. La alimentación fresca se controló típicamente de forma que cada inyector recibiera la mitad del flujo másico de alimentación fresca total. Los componentes catalíticos se inyectaron en el reactor de polimerización mediante guías de inyección especialmente

diseñadas y se inyectaron cada una por separado en el mismo punto relativo en el reactor sin tiempo de contacto previo con el reactor. La alimentación de componente catalítico principal se controló por ordenador para mantener la concentración de monómero del reactor en un objetivo especificado. Los componentes de cocatalizador se alimentaron basándose en relaciones molares especificadas calculadas para el componente catalítico principal.

5 Inmediatamente después de cada punto de inyección fresca (ya sea alimentación o catalizador), se mezclaron las corrientes de alimentación con los contenidos de reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estática de Kenics. Se hizo circular de manera continua el contenido de cada reactor por intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado refrigerante responsable de mantener el entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. Se proporcionó circulación alrededor de

10 cada bucle del reactor mediante una bomba de tornillo.

El efluente del primer reactor de polimerización (que contenía disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) salió del bucle del primer reactor y se hizo pasar por una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un objetivo especificado). A medida que salía la corriente del reactor se puso en contacto con agua para detener la reacción. Además, se podían añadir en este

15 punto varios aditivos tales como antioxidantes. Posteriormente, la corriente fue a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática de Kenics para dispersar de manera uniforme el catalizador y los aditivos.

Tras la adición de los aditivos, se hizo pasar el efluente (que contenía disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para separar el polímero de los otros componentes de reacción de ebullición más baja. La corriente entró posteriormente en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas, en el que el polímero se retiraba del disolvente, hidrógeno y comonómero y monómero que no habían reaccionado. Se purificó la corriente reciclada antes de entrar al reactor de nuevo. Se bombeó la masa fundida de polímero separado y desvolatilizado por una boquilla diseñada especialmente para granulación bajo el agua, se cortó

20 en gránulos sólidos uniformes, se secaron y se transformaron en una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, se vertieron manualmente los gránulos de polímero sólidos en una caja para almacenamiento. Cada caja contenía típicamente ~544 kg (1.200 libras) de gránulos de polímero.

Se hicieron pasar las porciones no poliméricas retiradas en la etapa de desvolatilización por varias etapas del procedimiento que separaban la mayor parte del etileno que se retiraba del sistema a una unidad de destrucción de descarga (se recicló en unidades de producción). Se recicló la mayor parte del disolvente de vuelta al reactor después de pasar por lechos de purificación. Este disolvente aún podía contener comonómero no reaccionado que se enriqueciera con comonómero fresco previamente a la reentrada al reactor. Este enriquecimiento del comonómero era una parte esencial del método de control de la densidad del producto. Este disolvente reciclado aún podía contener algo de hidrógeno que se enriqueciera después con hidrógeno fresco para conseguir el objetivo de peso molecular del polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente salió del sistema como coproducto debido

30 al portador de disolvente en las corrientes de catalizador y una pequeña cantidad de disolvente que era parte de los comonómeros de calidad comercial.

Las condiciones de polimerización en un solo reactor, como se describió anteriormente, para PE-A comparativo, PE-B comparativo, PE-C comparativo, PE-D comparativo, PE-1 inventivo, PE-2 inventivo y PE-3 inventivo se indican en la tabla 1. Las propiedades para PE-A comparativo, PE-B comparativo, PE-C comparativo, PE-D comparativo, PE-1 inventivo, PE-2 inventivo y PE-3 inventivo fueron comprobadas y se indican en la tabla 1.

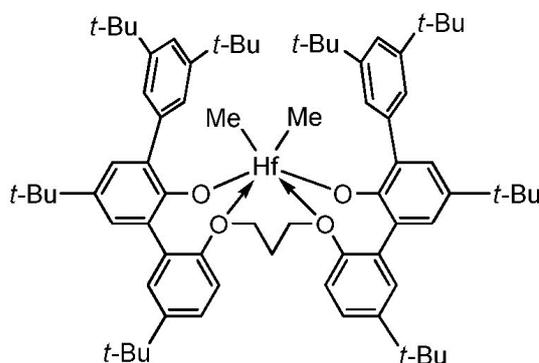
40

Tabla I

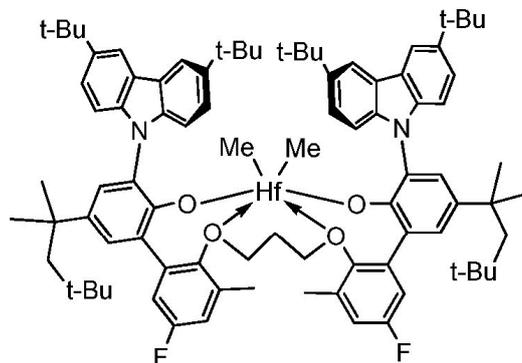
	Unidades	PE-A comparativo	PE-B comparativo	PE-C comparativo	PE-D comparativo	PE-1 inventivo	PE-2 inventivo	PE-3 inventivo
Procatalizador	n/a	2	3	3	2	1	1	1
Activador	n/a	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
Eliminador	n/a	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO
Temperatura del reactor	°C	190	180	180	190	180	180	190
Conversión C2	%	91,7	92,0	91,0	91,6	92,0	90,2	91,3
Concentración de H2	% en moles	0,17	0,06	0,33	0,19	0,5	0,49	0,01
Proporción molar C8/C2	sin unidades	0,0974	0,0974	0,0759	0,0549	0,0974	0,1560	0,3607
Alimentación de C2	(g/L)	7,1	6,0	9,3	6,9	6,1	10,0	7,0
Al / catalizador	sin unidades	13,7	24,8	22,4	15,1	25,0	24,0	25,1
Eficacia ^a	10 ⁶ lbs polímero /lb M	0,59	2,79	3,59	0,80	2,56	3,38	2,22
r ₁₂	sin unidades	25,6	98,1	87,8	24,9	208,8	207,6	290,0
Densidad	g/cm ³	0,9109	0,9290	0,9326	0,9219	0,9370	0,9375	0,9219
l ₂	g/10 min	0,94	0,94	0,93	0,52	0,98	1,03	0,51
l ₁₀ /l ₂	g/10 min	8,89	8,36	8,08	10,72	5,39	5,37	6,10
M _p	g/mol	88.838	95.531	95.814	93.879	115.016	113.785	126.312
M _n	g/mol	45.553	39.990	38.992	45.450	58.285	60.016	62.996

	Unidades	PE-A comparativo	PE-B comparativo	PE-C comparativo	PE-D comparativo	PE-1 inventivo	PE-2 inventivo	PE-3 inventivo
IPD (M_p/M_N)	sin unidades	2,04	2,39	2,46	2,07	1,97	1,90	2,01
T_M (DSC)	°C	105,4	121,1	124,0	117,3	128,0	125,8	117,9
T_c (DSC)	°C	93,3	108,7	110,6	103,1	114,9	113,3	104,8
ramificaciones de cadena larga (RCL)	RCL / 10.000 C	no medido	no medido	0,331	0,177	0,132	0,154	no medido
cantidad de Zr en resina	ppm (p)	$1,6 \pm 0,1$	n. d.	n. d.	$1,2 \pm 0,1$	n. d.	n. d.	n. d.
cantidad de Hf en resina	ppm (p)	n. d.	$0,29 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	n. d.	$0,27 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
cantidad de Al en resina	ppm (p)	$7,8 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$

a. Para las unidades de eficacia, M representa el metal activo en el catalizador.



Procatalizador 2



Procatalizador 3

Preparación de polímeros a base de etileno en un reactor doble

5 Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de estrecho intervalo de ebullición comercialmente disponible con marca registrada Isopar E en ExxonMobil Corporation) se purificaron con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. Se suministró hidrógeno en cilindros presurizados como un grado de pureza alto y no se purifica más. Se presurizó la corriente de alimentación (etileno) de monómero del reactor por medio de un compresor mecánico a una presión que estaba por encima de la presión de reacción, próxima a 5,25 MPa (750 psig). Se presurizó la alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) por medio de una bomba de desplazamiento mecánico positivo hasta una presión que estaba por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,25 MPa (750 psig). Se diluyeron por lotes manualmente los componentes de catalizador individuales hasta las concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizaron hasta una presión que estaba por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,25 MPa (750 psig). Se midieron todos los flujos de alimentación de la reacción con medidores de flujo másico y se controlaron de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El sistema de reactor de polimerización en disolución continuo según la presente invención constaba de dos bucles circulantes y controlados de manera independiente, isotérmicos, no adiabáticos, llenos de líquido que operaban en una configuración en serie. Cada reactor tenía un control independiente de todas las alimentaciones de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes catalíticos frescos. La alimentación de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno combinada a cada reactor tiene lugar con control de temperatura independiente a cualquiera entre 5 °C y 50 °C y típicamente 40 °C, haciendo pasar la corriente de alimentación por un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero fresco a los reactores de polimerización puede alinearse de manera manual para añadir comonómero a una de tres selecciones: el primer reactor, el segundo reactor o el disolvente común y se dividía después entre dos reactores proporcionados para la división de alimentación de disolvente. Se inyectó en el reactor la alimentación fresca total para cada reactor de polimerización, en dos puntos por reactor con volúmenes de reactor bastante iguales entre cada punto de inyección. La alimentación nueva se controló típicamente de forma que cada inyector recibiera la mitad del flujo másico de alimentación fresca total. Los componentes catalíticos se inyectaron en el reactor de polimerización mediante guías de inyección especialmente diseñadas y se inyectaron cada una por separado en el mismo punto relativo en el reactor sin tiempo de contacto previo con el reactor. La alimentación de componente catalítico principal se controló por ordenador para mantener la concentración de monómero del reactor en un objetivo especificado. Los componentes de cocatalizador se alimentaron basándose en relaciones molares especificadas calculadas para el componente catalítico principal. Inmediatamente después de cada punto de inyección fresca (ya fuera alimentación o catalizador), se mezclaron las corrientes de alimentación con los contenidos de reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estática de Kenics. Se hizo circular de manera continua el contenido de cada reactor por intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado refrigerante responsable de mantener el entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. Se proporcionó circulación alrededor de cada bucle del reactor mediante una bomba de tornillo. El efluente del primer reactor de polimerización (que contenía disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) salió del bucle del primer reactor y pasó por una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un objetivo especificado) y se inyectó al segundo reactor de polimerización de diseño similar. A medida que salía la corriente del reactor, se puso en contacto con agua para detener la reacción. Además, se podían añadir en este punto varios aditivos tales como antioxidantes. Posteriormente, la corriente iba a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática de Kenics para dispersar de manera uniforme el catalizador y los aditivos.

- Tras la adición de los aditivos, el efluente (que contenía disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) pasó a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para separar el polímero de los otros componentes de reacción de ebullición más baja. La corriente entró posteriormente en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas, donde el polímero se retiró del disolvente, hidrógeno y comonómero y monómero que no habían reaccionado. Se purificó la corriente reciclada antes de entrar al reactor de nuevo. Se bombeó la masa fundida de polímero separado y desvolatilizado por una boquilla diseñada especialmente para granulación bajo el agua, se cortó en gránulos sólidos uniformes, se secaron y se transformaron en una tolva. Después se validaron las propiedades del polímero.
- Se hicieron pasar las porciones no poliméricas retiradas en la etapa de desvolatilización por varias partes del equipo, que separaban la mayor parte del etileno que se retiraba del sistema a una unidad de destrucción de descarga (se recicló sin embargo en unidades de producción). Se recicló la mayor parte del disolvente de vuelta al reactor después de pasar por lechos de purificación. Este disolvente aún podía contener comonómero no reaccionado que se enriqueciera con comonómero fresco previamente a la reentrada al reactor. Este enriquecimiento del comonómero era una parte esencial del método de control de la densidad del producto. Este disolvente reciclado aún podía contener algo de hidrógeno que se enriqueciera después con hidrógeno fresco para conseguir el objetivo de peso molecular del polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente salió del sistema como coproducto debido al portador de disolvente en las corrientes de catalizador y una pequeña cantidad de disolvente que era parte de los comonómeros de calidad comercial.
- Las condiciones de polimerización en un sistema de reactor doble, como se describió anteriormente, para PE-E comparativo, PE-F comparativo, PE-4 inventivo y PE-5 inventivo se indican en las tablas 2 y 3. Las propiedades para PE-E comparativo, PE-F comparativo, PE-4 inventivo y PE-5 inventivo se ensayaron y se indican en las tablas 2 y 3.

Tabla 2

Medición	Unidades	PE-E comparativo			PE-4 inventivo		
		Reactor 1	Reactor 2	Total	Reactor 1	Reactor 2	Total
Procatalizadores	n/a	2	3	n/a	2	1	n/a
Activador	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a
Eliminador	n/a	MMAO	MMAO	n/a	MMAO	MMAO	n/a
Temperatura del reactor	°C	150	180	n/a	150	180	n/a
Conversión C ₂	%	92,5	87,5	n/a	92,5	87,3	n/a
Concentración de H ₂	% en moles	0,170	0,262	n/a	0,170	0,668	n/a
Proporción molar C ₈ /C ₂	sin unidades	0,2145	0,0728	n/a	0,2145	0,2630	n/a
Alimentación de C ₂	(g/L)	5,00	9,60	n/a	4,94	9,20	n/a
Al / catalizador	sin unidades	25,3	25,7	n/a	25,3	26,0	n/a
Eficacia	10 ⁶ lbs polímero / lb Ti	1,52	2,50	n/a	1,52	2,60	n/a
Densidad	g/cm ³	n/a	n/a	0,9121	n/a	n/a	0,9115
I ₂	g/10 min	n/a	n/a	1,05	n/a	n/a	1,06
I ₁₀ /I ₂	g/10 min	n/a	n/a	7,7	n/a	n/a	6,9

Medición	Unidades	PE-E comparativo			PE-4 inventivo		
		Reactor 1	Reactor 2	Total	Reactor 1	Reactor 2	Total
M _p	g/mol	n/a	n/a	101.278	n/a	n/a	107.611
M _n	g/mol	n/a	n/a	40.427	n/a	n/a	48.139
IPD (M _p /M _N)	sin unidades	n/a	n/a	2,51	n/a	n/a	2,24
T _M (DSC)	°C	n/a	n/a	83.122	n/a	n/a	85.122
T _C (DSC)	°C	n/a	n/a	70.108	n/a	n/a	74.108
ramificaciones de cadena larga (RCL)	RCL / 10.000 C	n/a	n/a	0,261	n/a	n/a	0,153
cantidad de Zr en resina	ppm (p)	n/a	n/a	n. d.	n/a	n/a	n. d.
cantidad de Hf en resina	ppm (p)	n/a	n/a	0,17 ± 0,01	n/a	n/a	0,14 ± 0,01
cantidad de Al en resina	ppm (p)	n/a	n/a	3,8 ± 0,2	n/a	n/a	3,5 ± 0,2

Tabla 3

Medición	Unidades	PE-F comparativo			PE-5 inventivo		
		Reactor 1	Reactor 2	Total	Reactor 1	Reactor 2	Total
Procatalizadores	n/a	2	3	n/a	2	1	n/a
Activador	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a
Eliminador	n/a	MMAO	MMAO	n/a	MMAO	MMAO	n/a
Temperatura del reactor	°C	150	180	n/a	150	180	n/a
Conversión C2	%	92,7	87,6	n/a	92,5	87,8	n/a
Concentración de H2	% en moles	0,134	0,524	n/a	0,134	0,996	n/a
Proporción molar C8/C2	sin unidades	0,2068	0,1740	n/a	0,2068	0,3034	n/a
Alimentación de C2	(g/L)	4,85	9,70	n/a	5,10	9,80	n/a
Al / catalizador	sin unidades	25,1	25,1	n/a	25,0	24,8	n/a
Eficacia	10 ⁶ lbs polímero / lb Ti	1,96	3,90	n/a	1,85	6,10	n/a

Medición	Unidades	PE-F comparativo			PE-5 inventivo		
		Reactor 1	Reactor 2	Total	Reactor 1	Reactor 2	Total
Densidad	g/cm ³	n/a	n/a	0,9133	n/a	n/a	0,9122
I ₂	g/10 min	n/a	n/a	0,92	n/a	n/a	0,95
I ₁₀ /I ₂	g/10 min	n/a	n/a	8,3	n/a	n/a	6,9
M _p	g/mol	n/a	n/a	100.393	n/a	n/a	105.851
M _n	g/mol	n/a	n/a	34.882	n/a	n/a	46.986
IPD (M _p /M _n)	sin unidades	n/a	n/a	2,88	n/a	n/a	2,25
T _M (DSC)	°C	n/a	n/a	90.121	n/a	n/a	87.121
T _C (DSC)	°C	n/a	n/a	79.105	n/a	n/a	76.107
ramificaciones de cadena larga (RCL)	RCL / 10.000 C	n/a	n/a	0,314	n/a	n/a	0,168
cantidad de Zr en resina	ppm (p)	n/a	n/a	n. d.	n/a	n/a	n. d.
cantidad de Hf en resina	ppm (p)	n/a	n/a	0,09 ± 0,01	n/a	n/a	0,05 ± 0,01
cantidad de Al en resina	ppm (p)	n/a	n/a	2,8 ± 0,2	n/a	n/a	2,7 ± 0,2

Preparación de polímeros a base de etileno en un reactor discontinuo de 2 L

Se realizaron reacciones de polimerización a 140 °C y 190 °C. Se usó un reactor Parr de 2 litros en las polimerizaciones. Se hicieron pasar todas las alimentaciones por columnas de alúmina y catalizador Q-5™ (disponible en Engelhard Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor. Las disoluciones de procatalizador y activador se manipularon en la caja de guantes. A 140°C, se cargó un reactor de 2 litros agitado con aproximadamente 605 g de disolvente de alcanos mezclados y 300 g de comonomero de 1-octeno. Mientras el reactor alcanzaba la temperatura de polimerización, se añadieron 10 µmol de MMAO al reactor como eliminador para trazas de O₂ y agua. Una vez a la temperatura, se saturó el reactor con etileno a 2 MPa (288 psig). A 190°C, se cargó un reactor de 2 litros con aproximadamente 520 g de disolvente de alcanos mezclados y 300 g de comonomero de 1-octeno. Mientras el reactor alcanzaba la temperatura de polimerización, se añadieron 10 µmol de MMAO al reactor como eliminador para trazas de O₂ y agua. Una vez a la temperatura, se saturó el reactor con etileno a 2,8 MPa (400 psig). Se mezclaron los procatalizadores y el activador, como disoluciones diluidas en tolueno, y se transfirieron a un tanque de adición de catalizador y se inyectaron en el reactor. Las condiciones de polimerización se mantuvieron durante 10 minutos con etileno añadido a voluntad. Se retiró de manera continua calor del recipiente de reacción por un serpentín de enfriamiento interno. Se retiró la disolución resultante del reactor y se estabilizó por adición de 10 ml de una disolución de tolueno que contenía aproximadamente 67 mg de un antioxidante de fenol impedido (Irganox™ 1010 de Ciba Geigy Corporation) y 133 mg de un estabilizante de fósforo (Irgafos™ 168 de Ciba Geigy Corporation). Entre series de polimerización, se realizó un ciclo de lavado en el que se añadieron 850 g de alcanos mixtos al reactor y se calentó el reactor a 160 °C. Se vació entonces del reactor el disolvente calentado inmediatamente antes de empezar una nueva serie de polimerización. Los polímeros se recuperaron por secado durante aproximadamente 12 h en un horno de vacío con incremento de temperatura con un punto fijado final de 140 °C.

Se prepararon los ejemplos 1-12 de reactor discontinuo (BRE 1-12) según el procedimiento anterior según las condiciones indicadas en las tablas 4 y 5 y se ensayaron BRE 1-12 en cuanto a sus propiedades y esas propiedades se enumeran en las tablas 4 y 5.

Tabla 4

Ejemplo número	Temp. (°C)	IsoparE (g)	Octeno (g)	Presión (MPa) ((psi))	Catalizador Nombre	Etileno (g)		Rendimiento (g)	Eficacia (g poli/g Metal)	Tm (°C)	Mp	Mp/Mn	Octeno % en moles
BRE-1	140	605	300	2.0 (288)	1	44,3	12,1	29,8	8.347.807	121,4	711.453	3,22	1,0
BRE-2	140	605	300	2.0 (288)	5	44,5	2,6	9,2	2.577.175	121,6	1.154.476	2,69	1,1
BRE-3	140	605	300	2.0 (288)	5	44,2	3,4	12	2.689.226	120,5	1.386.068	2,35	0,7
BRE-4	190	520	300	2.8 (400)	5	43,9	7,6	9,7	2.173.791	121,2	213.791	2,14	0,9
BRE-5	190	520	300	2.8 (400)	5	44,5	10,2	11,6	649.896	116,0	448.585	2,90	1,2

Activador: RIBS-2; Eliminador: MMAO; Tiempo de operación = 10 min

Tabla 5

Ejemplo número	Temp. (°C)	IsoparE (g)	Octeno (g)	Presión (MPa) ((psi))	Procatalizador Nombre	Etileno		Rendimiento (g)	Eficacia (g poli/g Metal)	Tm (°C)	Mp	Mp/Mn	Octeno % en moles
						(g) Inicial	(g) Añadido						
BRE-6	140	605	300	2,0 (288)	4	43,2	8,2	19,8	5.546.529	101,9	574.966	2,40	3,5
BRE-7	140	605	300	2,0 (288)	6	43,4	4,1	21,8	1.526.696	101,5	786.264	2,44	2,5
BRE-8	140	605	300	2,0 (288)	6	44,3	12	26,5	1.855.846	102,7	938.948	3,12	2,3
BRE-9	140	605	300	2,0 (288)	6	43,7	4	22,3	1.561.712	103,6	937.825	2,73	2,8
BRE-10	190	520	300	2,8 (400)	6	44,2	14,1	17,9	1.253.572	103,5	309.950	2,90	3,1
BRE-11	190	520	300	2,8 (400)	6	44,1	13,1	18,5	1.295.591	106,8	323.298	2,87	3,1
BRE-12	190	520	300	2,8 (400)	4	43,4	7,7	11,6	3.249.482	99,4	262.854	2,23	3,8

Activador: RIBS-2; Eliminador: MMAO; Tiempo de operación = 10 min

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

Densidad

5 Se preparan las muestras para mediciones de densidad de acuerdo con ASTM D-1928. Se realizan las mediciones en una hora de presionado de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Índice en masa fundida

Se mide el índice en masa fundida, I_2 , de acuerdo con ASTM-D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg y se presenta en gramos eluidos por cada 10 minutos. Se mide el índice en masa fundida, (I_{10}), de acuerdo con ASTM-D 1238, Condición 190 °C/10 kg y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos.

10 Cristalinidad DSC

15 Puede usarse Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) para medir el comportamiento en la fusión y cristalización de un polímero a lo largo de un intervalo amplio de temperatura. Por ejemplo, el DSC TA Instruments Q1000, provisto de SER (sistema de enfriamiento refrigerado) y se usa un automuestreador para realizar este análisis. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de nitrógeno de purga de 50 ml/minuto. Cada muestra se presiona fundida en una película delgada a aproximadamente 175 °C; se enfría al aire después la muestra fundida a temperatura ambiente (~25 °C). Se extrae una muestra de 3 mg - 10 mg, de 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se pone en un recipiente de aluminio ligero (ca. 50 mg) y se cierra plegado. Se realiza después el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

20 El comportamiento térmico de la muestra se determina incrementando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un flujo de calor frente al perfil de temperatura. Primero, se calienta la muestra de forma rápida a 180 °C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historial térmico anterior. Después se enfría la muestra hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene isotérmica a -40 °C durante 3 minutos. Después se calienta la muestra a 150 °C (este es el incremento "de segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. Se analiza la curva de enfriamiento ajustando los extremos de referencia desde el comienzo de la cristalización a -20 °C. Se analiza la curva de calor ajustando los extremos de referencia desde -20 °C al final de la fusión. Los valores determinados son temperatura máxima de fusión (T_m), temperatura máxima de cristalización (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para muestras usando la ecuación apropiada, por ejemplo, para el interpolímero de etileno/alfa-olefina usando la ecuación 1, como se muestra en la figura 1.

30 El calor de fusión (H_f) y la temperatura máxima de fusión se indican a partir de la segunda curva de calentamiento. Se determina la temperatura máxima de cristalización de la curva de enfriamiento.

Barrido de frecuencia por Espectroscopía dinámica mecánica (DMS, por sus siglas en inglés)

35 Se llevaron a cabo barridos de frecuencia a temperatura constante, reología de fusión, usando un reómetro de Sistema de Expansión Reométrica Avanzado (ARES) de TA Instruments, provisto de placas paralelas de 25 mm bajo purga de nitrógeno. Se realizaron barridos de frecuencia a 190 °C para todas las muestras con una abertura de 2,0 mm y una tensión constante de 10 %. El intervalo de frecuencia fue de 0,1 radianes/segundo a 100 radianes/segundo. Se analizó la respuesta a la tensión en términos de amplitud y fase, de las cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la viscosidad dinámica de fusión (η^*).

40 Cromatografía de permeabilidad de gel (GPC)

45 Se ensayaron los interpolímeros de etileno/alfa-olefina en cuanto a sus propiedades mediante GPC, según el siguiente procedimiento. El sistema GPC consta de un cromatógrafo de alta temperatura a 150 °C Waters (Milford, MA) (otros instrumentos GPC de altas temperaturas adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, R. U.) modelo 210 y modelo 220) provisto de un refractómetro diferencial integrado (RI). Detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos de Precision Detectors (Amherst, MA) modelo 2040 y un viscosímetro de disolución capilar 150R 4 Viscotek (Houston, TX). Un GPC con los últimos dos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se refiere a veces como "3D-GPC", mientras el término "GPC" solo se refiere en general al GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de la luz para fines de cálculo. Se lleva a cabo la recogida de datos usando un software Viscotek TriSEC, Versión 3 y un gestor de datos Viscotek de 4-canales DM4000. El sistema también está provisto de un dispositivo de desgaseamiento de disolvente on-line de Polymer Laboratories (Shropshire, R. U.). Pueden usarse columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas de 30 cm de largo Shodex HT803 de 13 μ m (micrómetros) o cuatro columnas de 30 cm de Polymer Labs de empaquetamiento de tamaño de poro mixto de 20 μ m (micrómetros) (MixA LS, Polymer Labs). El compartimiento de carrusel de muestra opera a 140 °C y el

compartimiento de la columna opera a 150 °C. Se preparan las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se burbujan con nitrógeno. Se agitan suavemente las muestras de polietileno a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal por el GPC se fija a 1 ml/minuto.

El conjunto de columna de GPC se calibra antes de llevar a cabo los ejemplos barriendo veintidós patrones de poliestireno de estrecha distribución de peso molecular. El peso molecular (PM) de los patrones oscila de 580 a 8.400.000 gramos por mol y los patrones están contenidos en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se adquieren en Polymer Laboratories (Shropshire, R. U.). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechas se barren primero y en orden decreciendo el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de patrones de poliestireno se convierten en polietileno M_p usando la K de Mark-Houwink y valores de a (a veces referido como α) mencionados anteriormente para poliestireno y polietileno. Véase la sección ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con 3D-GPC, también se obtienen de manera independiente peso molecular promedio ponderal absoluto (" $M_{p, Abs}$ ") y viscosidad intrínseca de patrones de polietileno estrechos adecuados usando las mismas condiciones mencionadas previamente. Estos patrones de polietileno lineales estrechos pueden obtenerse en Polymer Laboratories (Shropshire, R. U.; Parte número ' PL2650-0101 y PL2650-0102).

Esta propuesta sistemática para la determinación de compensaciones de multidetectores se lleva a cabo de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey and Balke, *Chromatography Polym.*, capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados log de triple detector (M_p y viscosidad intrínseca) de poliestireno amplio de Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente para los resultados de calibración de la columna patrón estrecha de la curva de calibración de patrones de poliestireno estrecha. Los datos de pesos moleculares, considerando la determinación de compensación de volumen de detector, se obtienen de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada total usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y la constante del detector de masas derivadas de un homopolímero de polietileno lineal adecuado o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de la luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deberían determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 dalton. La calibración del viscosímetro puede llevarse a cabo usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como los materiales de referencia estándar (SRM, por sus siglas en inglés) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se asumen suficientemente bajas para eliminar abordar los efectos del 2º coeficiente de virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

g' por 3D-GPC

El índice (g') para el polímero de muestra se determina calibrando primero los detectores de dispersión de la luz, viscosidad y concentración, descritos en el método de cromatografía de permeación en gel anteriormente con polietileno homopolímero SRM 1475a (o una referencia equivalente). Las compensaciones del detector de dispersión de la luz y viscosímetro se determinan respecto al detector de concentración como se describe en la calibración. Las referencias se sustraen de los cromatogramas de dispersión de la luz, viscosímetro y concentración y se fijan después las ventanas de integración asegurando que se integra todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de la luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma de índice de refracción. Se usa un polietileno homopolímero lineal para establecer una línea de referencia lineal de Mark-Houwink (MH) inyectando una referencia de polietileno de amplio peso molecular tal como un patrón SRM1475a, calculando el archivo de datos y registrando la viscosidad intrínseca (VI) y el peso molecular (M_p), cada uno derivado de los detectores de dispersión de la luz y de viscosidad respectivamente y la concentración cuando se determina a partir de la constante de masas del detector RI para cada porción cromatográfica. Para el análisis de las muestras se repite el procedimiento para cada porción cromatográfica para obtener una línea de Mark-Houwink de la muestra. Obsérvese que para algunas muestras los menores pesos moleculares, la viscosidad intrínseca y los datos de peso molecular pueden requerir que se extrapolen de manera que el peso molecular medido y la viscosidad intrínseca se aproximen de manera asintótica a una curva de calibración GPC de homopolímero lineal. Para este fin, muchas muestras de polímeros a base de etileno altamente ramificado requieren que la línea de referencia lineal se desplace ligeramente para considerar la contribución de ramificaciones de cadena corta antes de proceder al cálculo del índice de ramificación de cadenas largas (g').

Se calcula una g' para cada porción (i) cromatográfica de muestra ramificada y midiendo el peso molecular (M_i) según la ecuación 2, como se muestra en la figura 2, donde el cálculo utiliza la $VI_{\text{referencia lineal},j}$ a peso molecular equivalente, M_j , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, la porción (i) VI de muestra y la porción (j) VI de referencia tienen el mismo peso molecular ($M_i = M_j$). Por simplicidad, se calculan las porciones de $VI_{\text{referencia lineal},j}$ a partir de un ajuste polinómico de quinto orden de la representación gráfica de Mark-Houwink de referencia. La relación de VI o g' , solo se obtiene a pesos moleculares mayores que 3.500 debido a limitaciones de señal a ruido en los datos de dispersión de la luz. El número de ramificaciones a lo largo del polímero de muestra (B_n) en cada porción (i) de datos puede determinarse usando la ecuación 3, como se muestra en la figura 3, asumiendo un factor épsilon de apantallamiento de la viscosidad de 0,75.

Finalmente, la cantidad RCLf promedio por 1.000 carbonos en el polímero por todas las porciones (i) puede determinarse usando la ecuación 4, como se muestra en la figura 4.

Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

En la configuración 3D-GPC pueden usarse los patrones de polietileno y poliestireno para medir las constantes de Mark-Houwink, K y α , independientemente para cada uno de los dos tipos de polímeros, poliestireno y polietileno. Estos pueden usarse para refinar los pesos moleculares equivalentes de polietileno de Williams and Ward en la aplicación de los siguientes métodos.

El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando primero los detectores de dispersión de la luz, viscosidad y concentración como se describió previamente. Las referencias se sustraen entonces de los cromatogramas de dispersión de la luz, viscosidad y concentración. Se fijan entonces ventanas de integración para asegurar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de la luz y viscosidad que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma de índice de refracción. Se usan después patrones de polietileno lineales para establecer las constantes de Mark-Houwink del polietileno y poliestireno como se describió previamente. En la obtención de las constantes, se usan los dos valores para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineales ("cc") para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno como una función del volumen de elución, como se muestra en las ecuaciones 5 y 6, figuras 5 y 6, respectivamente.

El índice de ramificación gpcBR es un método robusto para la caracterización de ramificación de cadena larga. Véase Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos 3D-GPC porción a porción usados tradicionalmente en la determinación de valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificación en favor de áreas completas del detector de polímeros y productos de puntos del área. A partir de los datos de 3D-GPC, se puede obtener el M_p volumétrico de la muestra mediante el detector de dispersión de la luz (DL) usando el método del área del pico. El método evita la relación porción a porción de la señal del detector de dispersión de la luz por la señal del detector de concentración como se requiere en la determinación de g' .

El cálculo del área en la ecuación 7, mostrado en la figura 7, ofrece más precisión debido a que como un área de muestra total es mucho menos sensible a la variación producida por el ruido del detector y los ajustes de GPC sobre la referencia y los límites de integración. Mayormente, el cálculo del área de pico no se ve afectado por las compensaciones de volumen del detector. De manera similar, la viscosidad intrínseca (VI) de la muestra de alta precisión se obtiene por el método del área mostrado en la ecuación 8, como se muestra en la figura 8, donde DP_i representa la señal de presión diferencial controlada directamente del viscosímetro on-line.

Para determinar el índice de ramificación gpcBR se usa el área de elución de dispersión de la luz para el polímero de la muestra para determinar el peso molecular de la muestra. El área de elución del detector de viscosidad para el polímero de la muestra se usa para determinar la viscosidad intrínseca (VI o $[\eta]$) de la muestra.

Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra estándar de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, se determinan usando las calibraciones convencionales para tanto el peso molecular como la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución, por las ecuaciones 9 y 10, como se muestra en las figuras 9 y 10, respectivamente.

La ecuación 11, como se muestra en la figura 11, se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR, donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional, M_p es el peso molecular promedio ponderal medido y $M_{p,cc}$ es el peso molecular promedio ponderal de la calibración convencional. El M_p por dispersión de la luz (DL) usando la ecuación 7, como se muestra en la figura 7, se refiere comúnmente como el M_p absoluto; si bien el $M_{p,cc}$ de la ecuación 9, como se muestra en la figura 9, usando la curva de calibración de peso molecular GPC convencional, se refiere con frecuencia como M_p de la cadena polimérica. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus respectivos volúmenes de elución, la correspondiente calibración convencional como se describió previamente y la concentración (C_i) derivada de la respuesta del detector de masas. Los valores no subíndices son valores medidos basándose en el detector de masas, LALLS, y las áreas del viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta de manera iterativa hasta que la muestra de referencia lineal tiene un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y $\log K$ para la

determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para el polietileno, y 0,722 y -3,993 para el poliestireno, respectivamente.

Una vez que se han determinado los valores de K y α , se repite el procedimiento usando las muestras ramificadas. Se analizan las muestras ramificadas usando las constantes de Mark-Houwink finales como los mejores valores de calibración "cc" y aplicando las ecuaciones 7-11, como se muestra en la figura 7-11, respectivamente.

La interpretación de gpcBR es directa. Para polímeros lineales, el gpcBR calculado de la ecuación 11, como se muestra en la figura 11, estará próximo a cero puesto que los valores medidos por DL y viscosimetría estarán próximos al patrón de calibración convencional. Para polímeros ramificados, el gpcBR será mayor que cero, especialmente con altos niveles de RCL, debido a que el M_p del polímero medido será mayor que el $M_{p,cc}$ calculado y la VI_{cc} calculada será mayor que la viscosidad intrínseca (VI) del polímero medida. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio de VI fraccionada debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de la VI al nivel del 50 % y 200 %, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

Para estos ejemplos particulares, la ventaja de usar gpcBR en comparación con los cálculos del índice g' y la frecuencia de ramificación se debe a la mayor precisión de gpcBR. Todos los parámetros usados en la determinación del índice gpcBR se obtienen con buena precisión y no se ven afectados adversamente por la baja respuesta del detector 3D-GPC a alto peso molecular del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector tampoco afectan a la precisión de la determinación del índice de gpcBR. En otros casos particulares, pueden ser preferibles otros métodos para determinar momentos de M_p a la técnica ya mencionada.

Método CEF

Se lleva a cabo análisis de distribución de comonomeros con fraccionamiento por elución y cristalización (CEF, por sus siglas en inglés) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al., Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)). Se usa como disolvente orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). La preparación de la muestra se hace con automuestreador a 160 °C durante 2 horas con agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique de otro modo). El volumen de inyección es 300 μ l. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110 °C a 30 °C, el equilibrio térmico a 30 °C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30 °C a 140 °C. El caudal durante la cristalización es 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un dato/segundo.

Se empaqueta la columna de CEF por the Dow Chemical Company con perlas de vidrio a 125 μ m \pm 6 % (MO-SCI Specialty Products) con tubo inoxidable de 0,32 cm (1/8 pulg.). Las perlas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty con el requerimiento de the Dow Chemical Company. El volumen de la columna es 2,06 ml. Se realiza calibración de la temperatura de la columna usando una mezcla de polietileno lineal de material de referencia estándar NIST 1475a (1,0 mg/ml) e Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. Se calibra la temperatura ajustando la velocidad de calentamiento de la elución de manera que el polietileno 1475a lineal NIST presente una temperatura máxima a 101,0 °C y el eicosano presente una temperatura máxima de 30,0 °C. Se calcula la resolución de la columna CEF con una mezcla de polietileno 1475a lineal NIST (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, pureza, \geq 97,0 %, 1 mg/ml). Se consigue una separación de referencia de hexacontano y polietileno 1475a NIST. El área del hexacontano (de 35,0 °C a 67,0 °C) al área de 1475a NIST de 67,0 °C a 110,0 °C es 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0 °C es <1,8 % en peso. La resolución de la columna CEF se define en la ecuación 12, como se muestra en la figura 12, donde la resolución de la columna es 6,0.

Método CDC

Se calcula la constante de distribución de comonomero (CDC) del perfil de distribución de comonomero por CEF. Se define la CDC como el índice de distribución de comonomero dividido por el factor de la forma de la distribución de comonomero multiplicando por 100, como se muestra en la ecuación 13, figura 13.

El índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de cadenas poliméricas con el contenido de comonomero oscilando de 0,5 del contenido de comonomero de la mediana ($C_{mediana}$) y 1,5 de $C_{mediana}$ de 35,0 °C a 119,0 °C. El factor de la forma de la distribución de comonomero se define como la relación de la mitad de la anchura del perfil de distribución del comonomero dividida por la desviación estándar del perfil de distribución del comonomero de la temperatura máxima (T_p).

Se calcula la CDC del perfil de distribución del comonomero por CEF y la CDC se define como el índice de distribución del comonomero dividido por el factor de forma de la distribución del comonomero multiplicando por 100 como se muestra en la ecuación 13, figura 13 y en donde el índice de distribución del comonomero representa la fracción de peso total de cadenas poliméricas con el contenido de comonomero que oscila de 0,5 de contenido de comonomero de la mediana ($C_{mediana}$) y 1,5 de $C_{mediana}$ de 35,0 °C a 119,0 °C y en donde el factor de forma de la distribución de comonomero se define como una relación de la mitad de la anchura del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero de la temperatura máxima (T_p).

La CDC se calcula según las siguientes etapas:

(A) obtener una fracción en peso a cada temperatura (T) ($\rho_T(T)$) de 35,0 °C a 119,0 °C con un aumento de nivel de temperatura de 0,200 °C de CEF según la ecuación 14, como se muestra en la figura 14;

5 (B) calcular la temperatura de mediana ($T_{mediana}$) en una fracción de peso acumulativa de 0,500, según la ecuación 15, como se muestra en la figura 15;

(C) calcular el correspondiente contenido de comonomero de la mediana en % en moles ($C_{mediana}$) a la temperatura de la mediana ($T_{mediana}$) usando la curva de calibración del contenido de comonomero según la ecuación 16, como se muestra en la figura 16;

10 (D) construir una curva de calibración del contenido de comonomero usando una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonomero, es decir, once materiales de referencia con una distribución de comonomero estrecha (distribución de comonomero monomodal en CEF de 35,0 °C a 119,0 °C) con Mp promedio ponderal de 35.000 a 115.000 (medido por GPC convencional) a un contenido de comonomero que oscila de 0,0 % en moles a 7,0 % en moles se analiza con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales de CEF;

15 (E) calcular la calibración de contenido de comonomero usando la temperatura máxima (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; se calcula la calibración de cada material de referencia como se muestra en la fórmula 16, Figura 16, en donde: R^2 es la constante de correlación;

20 (F) calcular el índice de distribución de comonomero de la fracción de peso total con un contenido de comonomero que oscila de $0,5 * C_{mediana}$ a $1,5 * C_{mediana}$ y si $T_{mediana}$ es mayor que 98,0 °C, el índice de distribución de comonomero se define como 0,95;

25 (G) obtener la altura máxima de pico del perfil de distribución de comonomero de CEF buscando cada dato para el pico más alto desde 35,0 °C a 119,0 °C (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico de temperatura menor); la mitad de la anchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura frontal y la temperatura trasera a la mitad de la altura máxima de pico, la temperatura frontal en la mitad del pico máximo se busca hacia arriba de 35,0 °C, mientras que la temperatura posterior en la mitad del pico máximo se busca hacia atrás de 119,0 °C, en el caso de una distribución bimodal definida donde la diferencia en las temperaturas de pico son iguales a, o mayores que, 1,1 veces la suma de la mitad de la anchura de cada pico, la mitad de la anchura de la composición de polímero a base de etileno inventiva se calcula como el promedio aritmético de la mitad de la anchura de cada pico y

30 (H) calcular la desviación estándar de la temperatura ($Desv. Est.$) según la ecuación 17, como se muestra en la figura 17.

Método de la viscosidad a cizallamiento cero y deformación

35 Las viscosidades a cizallamiento cero se obtienen mediante ensayos de deformación que se realizan en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C. El horno del reómetro se fija a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos previamente a la puesta a cero de los accesorios. A la temperatura de ensayo se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que se establezca el equilibrio durante 5 minutos. Se baja después la placa superior hasta 50 μ m por encima de la abertura de ensayo deseada (1,5 mm). Se recorta el material superfluo y se baja la placa superior a la abertura deseada. Se realizan mediciones con purga de nitrógeno a un caudal de 5 L/min. El tiempo de deformación por defecto se fija para 2 horas.

40 Se aplica una tensión de cizallamiento bajo constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizallamiento de estado estacionario es suficientemente baja para que esté en la región Newtoniana. Las velocidades de cizallamiento de estado estacionario resultantes son del orden de $10^{-3} s^{-1}$ para las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10 % de la representación gráfica de $\log(J(t))$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es la deformación a tensión constante y t es el tiempo de deformación. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de deformación. En todos los casos en este estudio la pendiente satisface el criterio en 30 minutos. Se determina la velocidad de cizallamiento de estado estacionario de la pendiente de la regresión lineal de todos los datos en la última ventana de tiempo del 10 % de la representación gráfica frente a t , donde ϵ es tensión. Se determina la viscosidad a cizallamiento cero a partir de la proporción de la tensión aplicada con respecto a la velocidad de cizallamiento de estado estacionario.

55 Para determinar si se degrada la muestra durante el ensayo de deformación, se realiza un ensayo de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después del ensayo de deformación sobre la misma muestra de 0,1 rad/s a 100 rad/s. Los valores de viscosidad del complejo de los dos ensayos se comparan. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor que el 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de deformación y se descarta el resultado.

Relación de viscosidad a cizallamiento cero

Se define la relación de viscosidad a cizallamiento cero (RVCC) como la relación de la viscosidad a cizallamiento cero (VCC) del polímero inventivo a la VCC de un material de polietileno lineal al peso molecular promedio ponderal equivalente (M_{p-gpc}) como se muestra en la ecuación 18, como se muestra en la figura 18.

- 5 El valor η_0 (en Pa.s) se obtiene del ensayo de deformación a 190 °C por el método descrito anteriormente. Se sabe que la VCC del polietileno lineal η_{0L} presenta una dependencia de la ley de potencia de su M_p cuando el M_p está por encima del peso molecular crítico M_c . Un ejemplo de dicha relación se describe en Karjala et al. (Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66°, 887-891) como se muestra en la ecuación 19, como se muestra en la figura 19, para calcular los valores de RVCC. Haciendo referencia a la ecuación 19, como se muestra en la figura 19, el valor de M_{p-gpc} (g/mol) se determina usando el método GPC como se define inmediatamente a continuación.

Determinación de M_{p-gpc}

- 15 Para obtener valores de M_{p-gpc} , el sistema cromatográfico consta de un Polymer Laboratories Modelo PL-210 o un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimientos de columna y carrusel operan a 140 °C. Se usan tres columnas Mixed B de 10 μm de Polymer Laboratories con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Se preparan las muestras agitando ligeramente durante 4 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/min. Se lleva a cabo la calibración del conjunto de columnas de GPC con veintiún patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular comercializados por Polymer Laboratories. Los pesos moleculares máximos estándar del poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la ecuación 20, como se muestra en la figura 20.

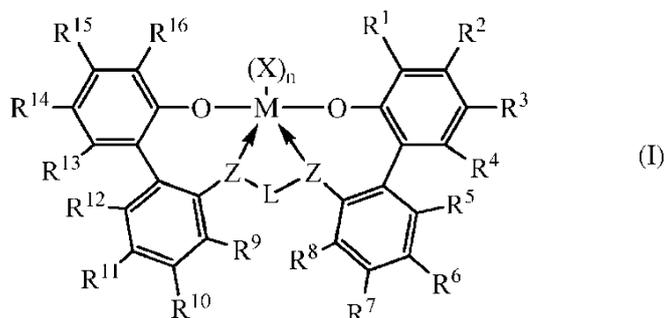
- 25 Haciendo referencia a la ecuación 20, como se muestra en la figura 20, M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se determina un polinomio de tercer orden para construir la calibración logarítmica de peso molecular como una función del volumen de elución. Los cálculos de pesos moleculares equivalentes de polietileno se realizan usando software de Viscotek TriSEC Versión 3.0. La precisión del peso molecular promedio ponderal M_p es excelente a <2,6 %.

- 30 Caracterización de polímeros. Se midieron las temperaturas de fusión (T_m) y de transición vítrea (T_g) de polímeros por calorimetría diferencial de barrido (Q2000 DSC, TA Instruments, Inc.). Primero se calentaron las muestras de temperatura ambiente a 200 °C usando la característica "cambiar a". Después de mantenerse a esta temperatura durante 4 min, se enfriaron las muestras a -90°C a 10 °C /min, se mantuvieron durante 4 min y se calentó después de nuevo a 200 °C. Se determinó información de la distribución de peso molecular (M_p , M_n) por análisis en un cromatógrafo de permeación de gel de alta temperatura de dilución asistida por robótica, construido por Dow, tradicional (RAD-GPC). Se disolvieron las muestras de polímero durante 90 minutos a 160 °C a una concentración de 5-7 mg/mL en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado por 300 ppm de BHT en viales tapados mientras se agitaba. Se diluyeron después a 1 mg/mL inmediatamente antes de que se inyectara una alícuota de 400 μL de la muestra. La GPC utilizó dos (2) columnas MIXED-B de 10 μm de gel de Polymer Labs PL (300 mm x 10 mm) a un caudal de 2,0 mL/minuto a 150 °C. Se realizó la detección de las muestras usando un detector PolyChar IR4 en modo concentración. Se utilizó una calibración convencional de patrones de poliestireno (PS) estrecho, con unidades aparentes ajustadas a homopolietileno (PE) usando coeficientes de Mark-Houwink conocidos para PS y PE en TCB a esta temperatura. Para determinar la incorporación de 1-octeno, se disolvieron muestras de polímeros a una concentración de 30 mg/mL en 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C durante 1 h mientras se agitaba. Se depositó una alícuota de 100 μL de cada disolución de polímero/TCB en celdas individuales en una oblea de silicio tradicional a 160 °C en medio inerte de nitrógeno. Se mantuvo la oblea a 160 °C durante 45 minutos y después se retiró del calor y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después se analizó la oblea usando un espectrómetro infrarrojo Nicolet Nexus 670 FT-IR ESP. Se determinó el % en moles de 1-octeno en cada muestra tomando una relación del área de CH_3 (números de onda de 1382,7-1373,5) al área de CH_2 (números de onda de 1.525-1.400) y normalizando a una curva patrón generada por análisis de RMN de patrones de polímeros de etileno-co-1-octeno.

50

REIVINDICACIONES

1. Un procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (I):



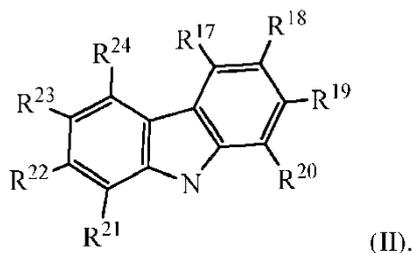
en donde:

5 M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4 y n es un número entero de 0 a 3 y en donde cuando n es 0, X está ausente;

cada X es de forma independiente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que sea neutro, monoaniónico o dianiónico y X y n se escogen de tal forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en general, neutro;

10 cada Z es de manera independiente O, S, N-hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o P-hidrocarbilo (C₁-C₄₀) y L es hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀), en donde el hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal ligadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono uniendo los átomos Z en la fórmula (I) (a que se une L), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal ligadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono, O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde
15 donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o está ausente y

20 R¹⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y combinación de los mismos y en donde al menos R¹, R¹⁶ o ambos comprenden la fórmula (II) y preferiblemente R¹ y R¹⁶ son iguales;



25 cuando R²² es H, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

cuando R¹⁹ es H, entonces R²² es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

30 preferiblemente, R²² y R¹⁹ son ambos un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

cuando R⁸ es H, entonces R⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

35 cuando R⁹ es H, entonces R⁸ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

opcionalmente, dos o más grupos R (por ejemplo, de R^{9-15} , R^{9-13} , R^{9-12} , R^{2-8} , R^{4-8} , R^{5-8}) pueden combinarse en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo átomos de hidrógeno;

5 cada grupo arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R^S y

10 cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, polifluorosustitución, perfluorosustitución, alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , R_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$ o $R_2NC(O)-$ o dos de los R^S se toman juntos para formar un alquilenos (C_1-C_{18}) no sustituido, en donde cada R es independientemente un alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido.

2. El procatalizador según la reivindicación 1, en donde Z es O.

3. Un sistema catalítico que comprende el producto de reacción de:

uno o más procatalizadores según la reivindicación 1 o 2 y

15 uno o más cocatalizadores; en donde la relación del número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles de uno o más cocatalizadores es de 1:10.000 a 100:1.

4. Un procedimiento de polimerización que comprende las etapas de:

polimerizar una o más α -olefinas en presencia de uno o más sistemas catalizadores según la reivindicación 3, en condiciones de polimerización de olefinas y formar de ese modo un polímero con base olefínica.

20

$$\% \text{ Cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$$

Ecuación 1

Fig. 1

$$g_i' = (VI_{\text{Muestra},i} / VI_{\text{referencia lineal},j})$$

Ecuación 2

Fig. 2

$$\left[\frac{VI_{\text{Muestra},i}}{VI_{\text{referencia lineal},j}} \right]_{M_i=j}^{1,33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2}$$

Ecuación 3

Fig. 3

$$RCLf = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} c_i \right)}{\sum c_i}$$

Ecuación 4

Fig. 4

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1}$$

Ecuación 5

Fig. 5

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE}$$

Ecuación 6

Fig. 6

$$M_p = \sum_i p_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DL_i}{\sum_i C_i} = \frac{DL \text{ Área}}{\text{Área Conc.}}$$

Ecuación 7

Fig. 7

$$VI = [\eta] = \sum_i p_i VI_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) VI_i = \frac{\sum_i C_i VI_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ Área}}{\text{Área Conc.}}$$

Ecuación 8

Fig. 8

$$M_{p_{cc}} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i p_i M_i$$

Ecuación 9

Fig. 9

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) V_i = \sum_i p_i V_i$$

Ecuación 10

Fig. 10

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_p}{M_{p,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right]$$

Ecuación 11

Fig. 11

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura máxima de 1475a NIST} - \text{Temperatura máxima de hexacontano}}{\text{Anchura a mitad de altura de 1475a NIST} + \text{Anchura a mitad de altura de hexacontano}}$$

Ecuación 12

Fig. 12

$$CDC = \frac{\text{Índice distribución comonómero}}{\text{Factor forma distribución comonómero}} = \frac{\text{Índice distribución comonómero}}{\text{Mitad anchura/Desv. Est.}} * 100$$

Ecuación 13

Fig. 13

$$\int_{35}^{119,0} p_T(T) dT = 1$$

Ecuación 14

Fig. 14

$$\int_{35}^{T_{mediana}} p_T(T) dT = 0,5$$

Ecuación 15

Fig. 15

$$\ln(1 - \text{contenido comonómero}) = -\frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533$$

$$R^2 = 0,997$$

Ecuación 16

Fig. 16

$$\text{Desv. Est.} = \sqrt{\sum_{35,0}^{119,0} (T - T_p)^2 * \rho_T(T)}$$

Ecuación 17

Fig. 17

$$RVCC = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}}$$

Ecuación 18

Fig. 18

$$\eta_{0L} = 2,29 \times 10^{-15} M_{p-gpc}^{3,65}$$

Ecuación 19

Fig. 19

$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B$$

Ecuación 20

Fig. 20