

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 196**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2014** **PCT/US2014/013375**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14143421**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2014** **E 14704249 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018** **EP 2970524**

54 Título: **Ligandos tridentados basados en nitrógeno para catalizadores de la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361790894 P

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

10.05.2018

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US

72 Inventor/es:

BROWN, STEVEN, D.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 667 196 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

Ligandos tridentados basados en nitrógeno para catalizadores de la polimerización de olefinas

Antecedentes de la invención

5 Los copolímeros de etileno-alfa-olefínicos (polietileno) se producen típicamente en un reactor de baja presión, utilizando, por ejemplo, procesos de polimerización en disolución, en suspensión o en fase gaseosa. La polimerización tiene lugar en presencia de sistemas de catalizadores tales como los que emplean, por ejemplo, un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador basado en cromo, un catalizador de metaloceno, o combinaciones de los mismos.

10 Se han usado varias composiciones de catalizadores que contienen catalizadores de sitio único, por ejemplo, metalocenos, para preparar copolímeros de polietileno, que producen copolímeros relativamente homogéneos a buenas velocidades de polimerización. A diferencia de las composiciones tradicionales con catalizador de Ziegler-Natta, las composiciones de catalizador de sitio único, tales como los catalizadores de metaloceno, son compuestos catalíticos en los que cada molécula de catalizador contiene uno o solo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen copolímeros de polietileno que tienen una distribución de peso molecular estrecha. Aunque hay catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones de peso molecular más amplias, estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución del peso molecular (MWD) a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las velocidades de producción. Además, un catalizador de sitio único incorporará a menudo un comonómero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme.

20 En general, se sabe en la técnica que la MWD de una poliolefina afectará a los diferentes atributos del producto. Los polímeros que tienen una amplia distribución de pesos moleculares pueden tener propiedades físicas mejoradas, tales como la rigidez, dureza, procesabilidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR), entre otras.

25 Para lograr estas propiedades, los polímeros bimodales se han vuelto cada vez más importantes en la industria de las poliolefinas, con una variedad de fabricantes que ofrecen productos de este tipo. Mientras que la tecnología más antigua dependía de sistemas de dos reactores para generar dicho material, los avances en el diseño del catalizador y la tecnología de soporte han permitido el desarrollo de sistemas catalíticos bimetalicos de un solo reactor capaces de producir polietileno bimodal de alta densidad (HDPE). Estos sistemas son atractivos tanto desde una perspectiva de costos como de facilidad de uso.

30 El control de estas propiedades se obtiene en su mayor parte mediante la elección del sistema catalítico. Por lo tanto, el diseño del catalizador es importante para producir polímeros que sean atractivos desde un punto de vista comercial. Debido a las propiedades físicas mejoradas de los polímeros con las amplias distribuciones moleculares necesarias para los productos comercialmente deseables, existe la necesidad de técnicas controladas para formar copolímeros de polietileno que tengan una amplia distribución de pesos moleculares.

35 El documento de patente de Estados Unidos US6721325 describe catalizadores de polimerización de olefinas que contienen un átomo de metal ligado a al menos dos grupos de átomos del Grupo 15 y su uso en fase gaseosa o de dispersión para producir poliolefinas.

Compendio de la invención

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona el método de la reivindicación 1.

En el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el método de la reivindicación 8.

40 Una forma de realización descrita en este documento proporciona un método para formar un catalizador de polimerización. El método incluye hacer reaccionar un compuesto de bromocetona con un compuesto de arilamina para formar un compuesto de amida. El compuesto de amida se hace reaccionar con un compuesto de etilendiamina, para formar un compuesto de amina primaria terminal. El compuesto de amina primaria terminal se hace reaccionar con un compuesto de bromoarilo para formar un ligando.

45 Otra forma de realización proporciona un método para generar un polímero de polietileno, que incluye hacer reaccionar al menos etileno con un sistema catalítico que incluye un catalizador de polimerización no metalocénico formado por: hacer reaccionar un compuesto de bromocetona con un compuesto de arilamina para formar un compuesto de amida sustituido; hacer reaccionar el compuesto de amida con un compuesto de etilendiamina, formando un compuesto de amina primaria terminal; y hacer reaccionar el compuesto de amina primaria terminal con un compuesto de bromoarilo para formar un ligando. El ligando se hace reaccionar con un compuesto de metal para formar un precursor de catalizador y el precursor de catalizador se activa para formar un catalizador activo. El catalizador se hace reaccionar con al menos etileno para formar un polímero.

Otra forma de realización proporciona un sistema catalítico de polimerización que incluye un catalizador no metalocénico formado por: hacer reaccionar un compuesto de bromocetona con un compuesto de arilamina para

formar un compuesto de amida sustituido; hacer reaccionar la amida con un compuesto de etilendiamina, formando un compuesto de amina primaria terminal; y hacer reaccionar el compuesto de amina primaria terminal con un compuesto de bromoarilo para formar un ligando. El ligando se hace reaccionar con un centro de metal para formar un precursor de catalizador y el precursor de catalizador se activa para formar un catalizador activo.

5 Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 es un gráfico de la ^1H RMN obtenida para 1-fenil-2-(fenilamino)etanona.

La FIG. 2 es un gráfico de la ^1H RMN obtenida para N1-(2-aminoetil)-N2,1-difeniletano-1,2-diamina.

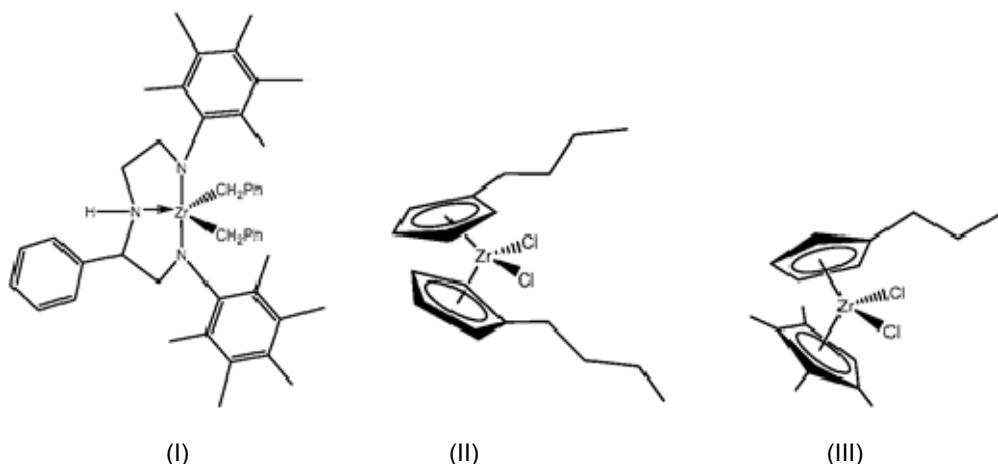
La FIG. 3 es un gráfico de la ^1H RMN obtenida para N1-(2-aminoetil)-N2,1-difeniletano-1,2-diamina.

La FIG. 4 es un gráfico de ^1H RMN obtenida para ((2-(2-(2,3,4,5,6-pentametilfenilamido)etilamina)-2-feniletil)(fenil)amido)ZrBn₂.

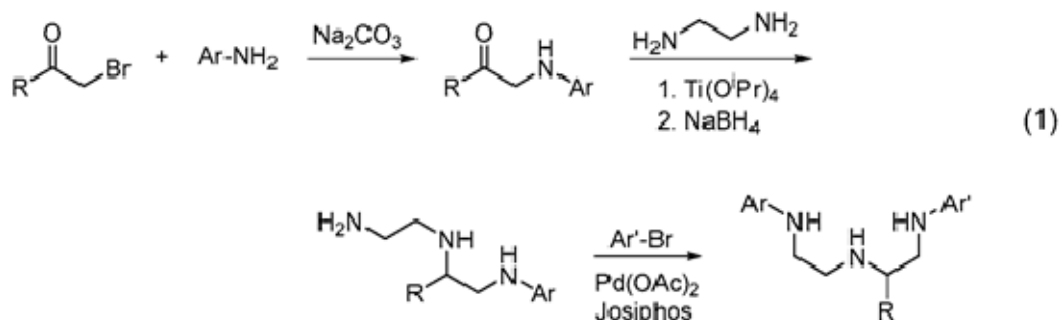
Descripción detallada de la invención

Un soporte de catalizador impregnado con múltiples catalizadores puede usarse para formar materiales poliméricos con un equilibrio mejorado de propiedades tales como rigidez, torsión, procesabilidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental, esto se puede lograr, por ejemplo, controlando las cantidades y tipos de catalizadores presentes en el soporte. Se puede usar la selección apropiada de catalizadores y de sus relaciones para ajustar la distribución del peso molecular combinado (MWD) del polímero producido. La MWD puede controlarse combinando catalizadores con el peso molecular promedio en peso (Mw) apropiado y distribuciones de peso molecular individuales apropiadas. Por ejemplo, la MWD típica para polímeros de metalloceno lineales es de 2,5 – 3,5. Los estudios de mezcla indican que sería deseable ampliar esta distribución empleando mezclas de catalizadores que proporcionen diferentes pesos moleculares promedio cada uno. La relación de Mw para un componente de bajo peso molecular y un componente de alto peso molecular estaría entre 1:1 y 1:10, o aproximadamente 1:2 y 1:5.

Cada uno de los catalizadores puede seleccionarse para contribuir un componente de cierto peso molecular. Por ejemplo, se puede seleccionar un catalizador no de metalloceno, tal como el catalizador mostrado en la estructura (I) para producir un componente de mayor peso molecular. Después puede seleccionarse un metalloceno para producir un componente de bajo peso molecular, en donde, por ejemplo, un primer catalizador de metalloceno, mostrado en la estructura (II), se puede seleccionar para resinas que se utilizarán para aplicaciones de película y soplado en molde, mientras que otro catalizador de metalloceno, que se muestra en la estructura (III), se puede seleccionar para resinas que se utilizarán para aplicaciones de tuberías. Otros metallocenos, como se describe en este documento, se pueden seleccionar para otros tipos de aplicaciones. Los componentes de peso molecular individuales forman una única distribución de peso molecular (MWD) para el polímero. El catalizador no de metalloceno (I) y los catalizadores de metalloceno (II y III) no están limitados a las fórmulas mostradas, sino que pueden incluir cualquier número de otros sistemas catalíticos.

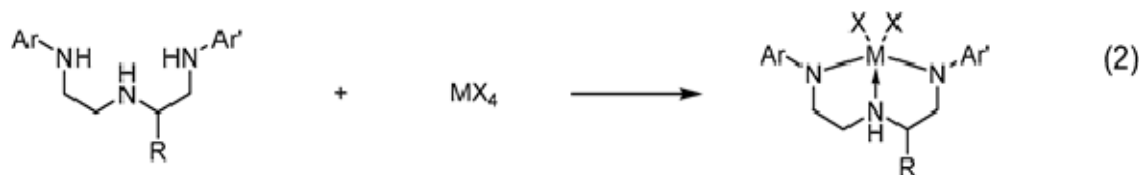


Las formas de realización descritas en este documento presentan una nueva metodología para la preparación de catalizadores similares a la estructura (I), denominados en este documento derivados de tipo HN5-N, lo que permite múltiples puntos de diversificación. La metodología se muestra mediante la secuencia de reacción general que se muestra en el esquema (1):



En la primera etapa del esquema (1), un compuesto de bromocetona se hace reaccionar con un compuesto de arilamina en un primer paso para formar un compuesto de amida sustituido. Como se muestra en la segunda etapa del esquema (1) anterior, el compuesto de amida se hace reaccionar con un compuesto de etilendiamina para formar un compuesto de tri-amina que presenta una amina primaria terminal. Aunque el compuesto de etilendiamina se muestra como no sustituido en el esquema (1), puede haber sustituyentes en cualquiera de los dos carbonos, tales como grupos metilo, grupos etilo, grupos fenilo y similares. En la tercera etapa que se muestra, el compuesto de amina primaria terminal se hace reaccionar con un compuesto de bromoarilo para formar un ligando. En el esquema (1), R es un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo alquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono. Ar es un grupo arilo o un grupo arilo sustituido y Ar' es un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

El ligando puede luego hacerse reaccionar con un compuesto de metal para formar un precursor de catalizador, según el esquema (2).



En el esquema (2), M es un metal de transición del Grupo 3 a 12, o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14, o un metal del Grupo 4, 5 o 6. Cada X individualmente es un hidruro, un grupo metilo, un grupo alquilo, un grupo bencilo, un grupo cloro, un grupo bromo, un grupo flúor o un grupo yodo. R, Ar, Ar' y X son como se describen con respecto al esquema (1).

Este método que se muestra en el esquema (1) evita el uso de bloques de construcción nitrogenados más tradicionales y tóxicos tales como el cianuro. Se puede observar que la metodología no está limitada a los reactivos ilustrativos mostrados anteriormente. Por ejemplo, cualquier cantidad de compuestos similares puede reemplazar el $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ y el NaBH_4 en el segundo paso. Además, el uso de diaminas monosustituidas, tales como N-feniletildiamina comercialmente disponible, en el segundo paso tiene el potencial de eliminar la necesidad de reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio. Además, la metodología puede ser susceptible de hacerse a gran escala.

Los diversos sistemas catalíticos y componentes que pueden usarse para generar los polímeros y las composiciones de peso molecular divulgadas se tratan en las secciones a continuación. La primera sección trata de compuestos catalíticos que se pueden usar en las formas de realización, que incluyen catalizadores no metalocénicos, entre otros. La segunda sección trata de las formas físicas del catalizador que puede usarse, tales como un polvo de catalizador seco o una suspensión de catalizador. La tercera sección trata de los soportes que pueden usarse. La cuarta sección trata de los activadores que pueden usarse. La quinta sección trata de los aditivos de continuidad o los agentes de control estático que se pueden usar en las polimerizaciones en fase gaseosa. La sexta sección trata de los procesos de polimerización que pueden usarse con los catalizadores actuales, incluidos los parámetros que pueden medirse y usarse para controlar el proceso. Las técnicas ejemplificantes para formar los compuestos descritos en las formas de realización del presente documento se muestran en la sección de ejemplos que sigue.

Compuestos catalíticos

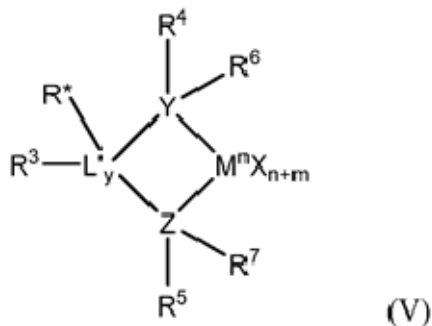
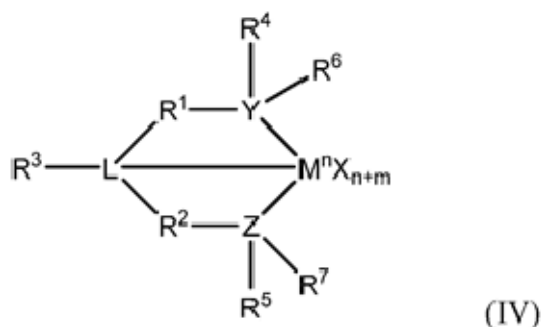
Compuestos catalíticos de átomos del Grupo 15 y compuestos catalíticos no metalocénicos

El sistema catalítico puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metales del Grupo 15, tal como se muestra en la estructura (I), anterior. Como se usa en este documento, estos se denominan compuestos catalíticos no metalocénicos. El compuesto que contiene un metal del Grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal del Grupo 3 a 14, uno del Grupo 3 a 7, o un átomo de metal del Grupo 4 a 6. En muchas formas de realización, el compuesto que contiene un metal del Grupo 15 incluye un átomo de metal del Grupo 4 unido a al

menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

En una o más formas de realización, al menos uno de los átomos del Grupo 15 también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo de hidrocarburo de C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del Grupo 15 o 16 también puede estar unido a nada o a un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos, y en donde cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y opcionalmente pueden estar unidos a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomos.

- 10 Los compuestos que contienen un metal del Grupo 15 se pueden describir más particularmente con respecto a las estructuras (IV) o (V).



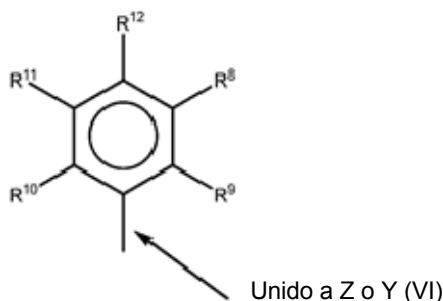
En las estructuras (IV) y (V), M es un metal de transición del Grupo 3 a 12, o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14, un metal del Grupo 4, 5 o 6. En muchas formas de realización, M es un metal del Grupo 4, tal como zirconio, titanio o hafnio. Cada X es independientemente un grupo saliente, tal como un grupo saliente aniónico. El grupo saliente puede incluir un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un bencilo, un heteroátomo, un halógeno o un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0, el grupo L' está ausente). El término "n" es el estado de oxidación de M. En diversas formas de realización, n es +3, +4 o +5. En muchas formas de realización, n es +4. El término 'm' representa la carga formal del ligando YZL' o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversas formas de realización. En muchas formas de realización, m es -2. L es un elemento del Grupo 15 o 16, tal como nitrógeno u oxígeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o del grupo de elementos contenidos en el Grupo 14, tales como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas formas de realización, Y es nitrógeno. Z es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas formas de realización, Z es nitrógeno. R^1 y R^2 son, independientemente, un grupo de hidrocarburo de C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomos que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, o fósforo. En muchas formas de realización, R^1 y R^2 son un grupo alquilo, arilo o aralquilo C_2 a C_{20} , tal como un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C_2 a C_{20} , o un grupo de hidrocarburo C_2 a C_6 , tal como la X descrita con respecto a las estructuras (VI) y (VII) anteriores. R^1 y R^2 también pueden estar interconectados entre sí. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 pueden estar sustituidos adicionalmente, por ejemplo, si tanto R^1 como R^2 es un grupo etilo, un grupo arilo, un grupo alquilo, u otros sustituyentes, pueden estar situados a lo largo de la cadena. Por ejemplo, un grupo arilo puede estar localizado en el átomo de carbono más cercano a L. R^3 puede estar ausente o puede ser un grupo de hidrocarburo, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos.

En muchas formas de realización, R^3 está ausente, por ejemplo, si L es un oxígeno, o un hidrógeno, o un grupo alquilo lineal, cíclico, o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R^4 y R^5 son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, que a menudo tiene hasta 20 átomos de carbono. En muchas formas de realización, R^4 y R^5 tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo de hidrocarburo de C_1 a C_{20} , un grupo arilo de C_1 a C_{20} o un grupo aralquilo de C_1 a C_{20} , o un grupo que

contiene heteroátomos. R^4 y R^5 pueden estar interconectados entre sí. R^6 y R^7 están independientemente ausentes, son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R^6 y R^7 están ausentes. R^* puede estar ausente, o puede ser un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos.

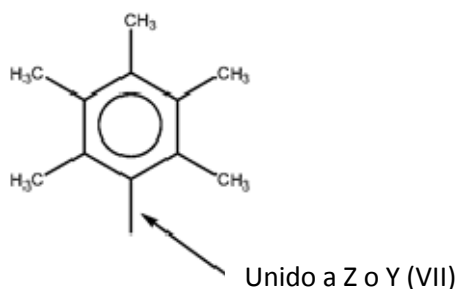
Por "carga formal del ligando YZL o YZL'," se entiende la carga de todo el ligando sin el metal y los grupos salientes X. Por " R^1 y R^2 también pueden estar interconectados" se quiere decir que R^1 y R^2 pueden estar unidos directamente entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Por " R^4 y R^5 también pueden estar interconectados" se quiere decir que R^4 y R^5 pueden estar unidos directamente entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales o ramificado, radicales alquenilo, radicales alquinilo, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales arilo, radicales alquilio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineal, ramificado o cíclico, o una combinación de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

En una o más formas de realización, R^4 y R^5 son independientemente un grupo representado por la estructura (VI).



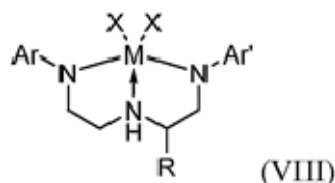
Cuando R^4 y R^5 son como en la estructura (VI), R^8 a R^{12} es cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{40} , un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas formas de realización, R^8 a R^{12} son un grupo alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, tal como un grupo metilo, etilo, propilo, o butilo. Cualquiera de los dos grupos R puede formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una forma de realización, R^9 , R^{10} y R^{12} son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo, o butilo (incluyendo todos los isómeros). En otra forma de realización, R^9 , R^{10} y R^{12} son grupos metilo, y R^8 y R^{11} son hidrógeno.

En una o más formas de realización, R^4 y R^5 son ambos un grupo representado por la estructura (VII).



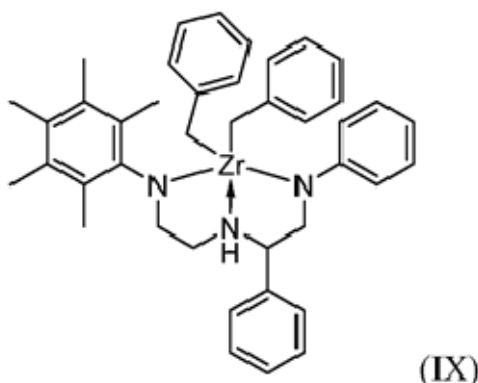
Cuando R^4 y R^5 pertenecen a la estructura (VII), M es un metal del Grupo 4, tal como zirconio, titanio o hafnio. En muchas formas de realización, M es zirconio. Cada uno de L, Y y Z puede ser un nitrógeno. R^3 puede ser hidrógeno, y R^6 y R^7 pueden estar ausentes.

Los compuestos que contienen un metal del Grupo Representativo 15 y la preparación de los mismos pueden ser como se trata y describe en los documentos de patente de los Estados Unidos números 5.318.935; 5.889.128; 6.333.389 6.271.325; y 6.689.847; los documentos de patente internacional WO 99/01460; WO 98/46651; WO 2009/064404; WO 2009/064452; y WO 2009/064482; y los documentos de patente europea EP 0 893 454; y EP 0 894 005. En algunas formas de realización, el compuesto catalizador que contiene un metal del Grupo 15 puede tener la estructura (VIII).



En la estructura (VIII), M puede ser un elemento del Grupo 4, tal como Ti, Zr o Hf. R puede ser un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo alquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono. Ar puede ser un grupo arilo o un grupo arilo sustituido, y Ar' puede ser un grupo arilo o un grupo arilo sustituido. Cada X puede ser individualmente un hidruro, un grupo metilo, un grupo alquilo, un grupo bencilo, un grupo amida o un grupo halo, tal como un grupo cloro, un grupo bromo, un grupo flúor o un grupo yodo.

Un ejemplo de un compuesto catalítico que contiene un metal del Grupo 15 que se puede formar en las formas de realización descritas en este documento se muestra con la estructura (IX).



Compuestos catalíticos de metalloceno

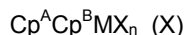
Los compuestos catalíticos de metalloceno se describen en general en 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs y W. Kaminsky editores, John Wiley & Sons, Ltd. 2000); GG Hlatky en 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999); y, en particular, para su uso en la síntesis de polietileno en 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000) Los compuestos catalíticos de metalloceno pueden incluir compuestos de "medio sándwich" y/o de "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos de Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales a ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupo(s) saliente(s) unido(s) a al menos un átomo de metal. Como se usa en este documento, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y Grupos de la misma es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Decimotercera Edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de IUPAC), a menos que se haga referencia al formulario IUPAC anterior anotado con números romanos (que también aparece en el mismo), o a menos que se indique lo contrario.

Los ligandos de Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillo, al menos una porción de los cuales incluye sistemas unidos por π , tales como ligandos de cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El (los) anillo(s) o sistema(s) de anillo típicamente incluyen átomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de los Grupos 13 a 16, y, en una forma de realización ejemplarizante particular, los átomos que componen los ligandos de Cp se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y combinaciones de los mismos, donde el carbono constituye al menos el 50% de los miembros del anillo. En una forma de realización ejemplarizante más particular, el (los) ligando(s) de Cp se seleccionan del grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitantes de dichos ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄ Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se trata y describe en más detalles a continuación) y sus versiones heterocíclicas.

El átomo de metal "M" del compuesto catalítico de metalloceno puede seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo lantánido en una forma de realización ejemplarizante; y seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los Grupos 3 a 10 en una forma de realización ejemplarizante más particular; y seleccionarse del grupo que consiste en Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y

Ni en una forma de realización ejemplarizante todavía más particular; y seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los Grupos 4, 5 y 6 en una forma de realización ejemplarizante aún más particular; y átomos de Ti, Zr, Hf en aún una forma de realización ejemplarizante aún más particular; y Zr en una forma de realización ejemplarizante más particular. El estado de oxidación del átomo de metal "M" puede variar de 0 a +7 en una forma de realización ejemplarizante; y en una forma de realización ejemplarizante más particular, puede ser +1, +2, +3, +4 o +5; y en una forma de realización ejemplarizante todavía más particular puede ser +2, +3 o +4. Los grupos unidos al átomo de metal "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son eléctricamente neutros, a menos que se indique lo contrario. El ligando de Cp forma al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "compuesto catalítico de metalloceno". Los ligandos de Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico ya que no son muy susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción.

El uno o más compuesto catalítico de metalloceno se puede representar por la estructura (X).



En la estructura (X), M es como se describió anteriormente; cada X está químicamente unido a M cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y 1 o 2 en una forma de realización ejemplarizante particular.

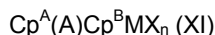
Los ligandos representados por Cp^{A} y Cp^{B} en la estructura (X) pueden ser ligandos de ciclopentadienilo iguales o diferentes o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos con un grupo R. En al menos una forma de realización específica, Cp^{A} y Cp^{B} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp^{A} y Cp^{B} de la estructura (X) pueden estar no sustituido o sustituido con uno cualquiera o combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R como se usan en la estructura (X) así como sustituyentes en anillo en las estructuras tratadas y descritas a continuación, incluyen grupos seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrógeno, alquilos, alquénilos, alquililos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxilos, ariloxilos, alquililios, dialquilaminos, alquilamidos, alcocarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquilo- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Ejemplos más particulares no limitantes de sustituyentes alquilo R asociados con las estructuras (X) a (XV) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, incluyendo tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, y bromometildimetilgermilo; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros grupos sustituyentes R incluyen, pero no están limitados a, olefinas tales como sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo y 5-hexenilo. En una forma de realización ejemplarizante, al menos dos grupos R, (dos grupos R adyacentes en una forma de realización ejemplarizante particular), se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo sustituyente R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión con el elemento M.

Cada grupo saliente, o X, en la estructura (X) anterior y para las estructuras en (XI) a (XIII) a continuación se selecciona independientemente del grupo que consiste en: iones de halógeno, hidruros, alquilos C_1 a C_{12} , alquénilos C_2 a C_{12} , arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_7 a C_{20} , alcoxis C_1 a C_{12} , ariloxis C_6 a C_{16} , alquilariloxis C_7 a C_8 , fluoroalquilos C_1 a C_{12} , fluoroarilos C_6 a C_{12} , e hidrocarburos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos y sus derivados sustituidos, en una forma de realización ejemplarizante más particular; hidruros, iones halógeno, alquilos C_1 a C_6 , alquénilos C_2 a C_6 , alquilarilos C_7 a C_{18} , alcoxis C_1 a C_6 , ariloxis C_6 a C_{14} , alquilariloxis C_7 a C_{16} , alquilcarboxilatos C_1 a C_6 , alquilcarboxilatos fluorados C_1 a C_6 , arilcarboxilatos C_6 a C_{12} , alquilarilcarboxilatos C_7 a C_{18} , fluoroalquilos C_1 a C_6 , fluoroalquénilos C_2 a C_6 , y fluoroalquilarilos C_7 a C_{18} en todavía una forma de realización ejemplarizante más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilo y fluorofenilo, en una forma de realización ejemplarizante aún más particular; alquilos C_1 a C_{12} , alquénilos C_2 a C_{12} , arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_7 a C_{20} , alquilos sustituidos C_1 a C_{12} , arilos sustituidos C_6 a C_{12} , alquilarilos sustituidos C_7 a C_{20} y alquilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, arilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, y alquilarilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, en una forma de realización ejemplarizante más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C_1 a C_6 , alquénilos C_2 a C_6 , alquilarilos C_7 a C_{18} , alquilos halogenados C_1 a C_6 , alquénilos halogenados C_2 a C_6 , y alquilarilos halogenados C_7 a C_{18} , en una forma de realización ejemplarizante todavía más particular; cloruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y tri-fluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y penta-fluorofenilos), en una forma de realización ejemplarizante todavía más particular.

Otros ejemplos de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales de hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales de hidrocarburo fluorados (por ejemplo, $-C_6F_5$ (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (por ejemplo, $CF_3C(O)O^-$), hidruros, iones de halógeno y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como los radicales ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, toliilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En una forma de realización ejemplarizante, dos o más X forman una parte de un anillo o sistema de anillo condensado. En al menos una forma de realización específica, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones de cloruro, iones de bromuro, alquilos C_1 a C_{10} , y alquienilos C_2 a C_{12} , carboxilatos, acetilacetatos, y alcóxidos.

- 10 El compuesto catalítico de metalloceno incluye aquellos de estructura (X) donde Cp^A y Cp^B están puenteados entre sí por al menos un grupo de puente, (A), de modo que la estructura está representada por la estructura (XI).



- Los compuestos puenteados representados por la estructura (XI) se conocen como "metallocenos puenteados". Los elementos Cp^A , Cp^B , M, X y n en la estructura (XI) son como se definieron anteriormente para la estructura (X); donde cada ligando de Cp está unido químicamente a M, y (A) está unido químicamente a cada Cp. El grupo puenteador (A) puede incluir grupos de hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, pero no limitado a, al menos uno de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, átomo de estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C_1 a C_{12} sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una forma de realización específica, el grupo puenteador (A) también puede incluir grupos sustituyentes R como se definió anteriormente (para la estructura (X)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En al menos una forma de realización específica, el grupo puenteador (A) se puede representar por alquienos C_1 a C_6 , alquienos sustituidos C_1 a C_6 , oxígeno, azufre, $R'_2C=$, $R'_2Si=$, $=Si(R')_2Si(R'_2)=$, $R'_2Ge=$, y $R'P=$, donde "=" representa dos enlaces químicos, R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y donde dos o más R' se pueden unir para formar un anillo o sistema de anillo. En al menos una forma de realización específica, el compuesto catalítico de metalloceno con puente de estructura (XI) incluye dos o más grupos puenteadores (A). En una o más formas de realización, (A) puede ser un grupo puenteador divalente unido tanto a Cp^A como a Cp^B seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos divalentes C_1 a C_{20} e hidrocarbonilos C_1 a C_{20} que contienen heteroátomos, donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomos incluyen de uno a tres heteroátomos.

- El grupo puenteador (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes donde el átomo de Si está reemplazado por un átomo de Ge o un átomo de C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

- El grupo puenteador (A) también puede ser cíclico, que tiene, por ejemplo, de 4 a 10 miembros de anillo; en una forma de realización ejemplarizante más particular, el grupo puenteador (A) puede tener de 5 a 7 miembros de anillo. Los miembros del anillo se pueden seleccionar a partir de los elementos mencionados anteriormente, y, en una forma de realización particular, se pueden seleccionar de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitativos de estructuras de anillo que pueden estar presentes como, o como parte de, el resto de puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono están reemplazados con al menos uno de Si, Ge, N y O. En una o más formas de realización, uno o dos átomos de carbono pueden estar reemplazados con al menos uno de Si y Ge. La disposición de unión entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis, trans o una combinación de los mismos.

- Los grupos puenteadores cíclicos (A) pueden ser saturados o insaturados y/o pueden llevar uno o más sustituyentes y/o pueden fusionarse con una o más estructuras anulares diferentes. Si está presente, el uno o más sustituyentes pueden ser, en al menos una forma de realización específica, seleccionados del grupo que consiste en hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl). El uno o más grupos Cp a los que los restos puenteadores cíclicos anteriores pueden fusionarse opcionalmente pueden ser saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo que consiste en aquellos que tienen de 4 a 10, más particularmente 5, 6 o 7 miembros en el anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S en una forma de realización ejemplarizante particular) tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden fusionarse ellas mismas, tal como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente fusionadas) pueden llevar uno o más sustituyentes. Ejemplos ilustrativos, no limitativos de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno. Los ligandos Cp^A y Cp^B de las estructuras (X) y (XI) pueden ser diferentes entre sí. Los ligandos Cp^A y Cp^B de las estructuras (X) y (XI) pueden ser iguales.

El compuesto catalítico de metalloceno puede incluir compuestos de metalloceno mono-ligando unidos por un puente (por ejemplo, componentes catalíticos de mono ciclopentadienilo). Ejemplos de compuestos catalíticos de metalloceno ejemplarizantes se describen adicionalmente en el documento de patente de Estados Unidos número 6.943.134.

- 5 Se contempla que los componentes del catalizador de metalloceno tratados y descritos anteriormente incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica) y, en una forma de realización ejemplarizante, pueden ser un enantiómero puro. Como se usa en este documento, un compuesto único catalítico de metalloceno sustituido asimétricamente, puenteado, que tiene un racémico y/o meso isómero no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes catalíticos de metalloceno puenteados diferentes.
- 10 La cantidad del componente de metal de transición de uno o más compuestos catalíticos de metalloceno en el sistema catalítico puede variar desde un mínimo de 0,2% en peso, 3% en peso, 0,5% en peso, o 0,7% en peso a un máximo de 1% en peso, 2% en peso, 2,5% en peso, 3% en peso, 3,5% en peso, o 4% en peso, basado en el peso total del sistema catalítico.
- 15 Los compuestos catalíticos de metalloceno pueden incluir cualquier combinación de cualquier forma de realización tratada y descrita en el presente documento. Por ejemplo, el compuesto catalítico de metalloceno puede incluir, pero no se limita a, bis(n-butilciclopentadienil) zirconio (CH_3)₂, bis(n-butilciclopentadienil) circonio Cl_2 , bis(n-butilciclopentadienil) zirconio Cl_2 , (n-propilciclopentadienil, tetrametilciclopentadienil) zirconio Cl_2 , o cualquier combinación de los mismos.
- 20 Además de los compuestos catalíticos de metalloceno tratados y descritos anteriormente, otros compuestos catalíticos de metalloceno adecuados pueden incluir, metallocenos tratados y descritos en los documentos de patente de Estados Unidos números: 7.741.417; 7.179.876; 7.169.864; 7.157.531; 7.129.302; 6.995.109; 6.958.306; 6.884.748; 6.689.847; y documentos de patente internacional: WO 1997/022635; WO 1998/046651; WO 2000/069922; WO 2001/030860; WO 2001/030861; WO 2002/046246; WO 2002/050088; WO 2004/026921; y WO 06/019494.
- 25 Aunque los compuestos catalíticos pueden escribirse o mostrarse con grupos salientes de metilo, cloro o bencilo unidos al metal central, se puede entender que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador implicado. Por ejemplo, cada uno de estos ligandos puede ser independientemente un grupo bencilo (Bn), un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl), un grupo flúor (F) o cualquier número de otros grupos, incluyendo grupos orgánicos, o grupos de heteroátomos. Además, estos ligandos cambiarán durante la reacción, ya que un precatalizador se
- 30 convierte en el catalizador activo para la reacción.

Formas del catalizador

- Se puede usar cualquier número de combinaciones de componentes catalíticos en las formas de realización. Por ejemplo, el catalizador mencionado anteriormente puede usarse solo o en combinaciones con otros catalizadores, tales como los metallocenos. Los catalizadores se pueden formar conjuntamente para preparar un polvo catalítico
- 35 seco que se añade directamente al reactor, o se pueden usar en una suspensión formada a partir del catalizador, un activador y un soporte.

- Se puede usar una suspensión de catalizador en un sistema de ajuste de catalizador en donde se agrega un segundo catalizador a la suspensión para ampliar la distribución del peso molecular del polímero resultante. La suspensión puede incluir uno o más activadores y soportes, y uno más compuestos catalíticos. Por ejemplo, la
- 40 suspensión puede incluir dos o más activadores (tales como alumoxano y un alumoxano modificado) y un compuesto catalítico, o la suspensión puede incluir un activador soportado y más de un compuesto catalítico. En una forma de realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalíticos. En otra forma de realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalíticos diferentes, que pueden añadirse a la suspensión por separado o en combinación. La suspensión, que contiene sílice y alumoxano, se puede
- 45 poner en contacto con un compuesto catalítico dejándolo reaccionar, y a continuación la suspensión se pone en contacto con otro compuesto catalítico, por ejemplo, en un sistema de ajuste.

- La relación molar de metal en el activador a metal en el compuesto catalítico en la suspensión puede ser de 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material portador de partículas inertes conocido en la técnica, lo que incluye, pero no se limita a, sílice, sílice
- 50 pirogénica, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte tales como los descritos anteriormente. En una forma de realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metil aluminoxano ("MAO"), metil aluminoxano modificado ("MMAO"), como se trata adicionalmente a continuación.

- Se pueden usar uno o más diluyentes o vehículos para facilitar la combinación de dos o más componentes del sistema catalítico en la suspensión o en la solución de catalizador de ajuste. Por ejemplo, el compuesto catalizador
- 55 de sitio único y el activador se pueden combinar entre sí en presencia de tolueno u otro hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla de catalizadores. Además del tolueno, otros diluyentes adecuados pueden incluir, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos o cualquier

combinación de los mismos. El soporte, ya sea seco o mezclado con tolueno, puede agregarse luego a la mezcla de catalizador o la mezcla de catalizador/activador puede agregarse al soporte.

El catalizador no está limitado a una disposición de suspensión, ya que un sistema catalítico mixto puede prepararse sobre un soporte y secarse. El sistema catalítico seco puede luego alimentarse al reactor a través de un sistema de alimentación en seco.

Soporte

Como se usa en este documento, los términos "soporte" y "vehículo" se usan de manera intercambiable y se refieren a cualquier material de soporte, lo que incluye un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El uno o más compuestos catalíticos pueden ser soportados en el mismo soporte o por separado junto con el activador, o el activador puede usarse en una forma no soportada, o puede depositarse sobre un soporte diferente de los compuestos catalíticos de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto se puede lograr mediante cualquier técnica comúnmente utilizada en la técnica. Existen varios otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico. Por ejemplo, el compuesto catalítico puede contener un ligando unido a un polímero como se describe, por ejemplo, en los documentos de patente de Estados Unidos 5.473.202 y 5.770.755. Los compuestos catalíticos de la suspensión pueden secarse por pulverización como se describe, por ejemplo, en el documento de patente de Estados Unidos 5.648.310. El soporte usado con el compuesto catalizador puede funcionalizarse, como se describe en el documento de patente europea EP 0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo saliente se selecciona como se describe en el documento de patente de Estados Unidos 5.688.880.

El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, de los elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, pero sin limitación, sílice, alúmina, titania, zirconia, boria, óxido de cinc, magnesita o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero sin limitación, óxido de aluminio-óxido de silicio, óxido de silicio-óxido de titanio, óxido de aluminio-óxido de silicio-óxido de titanio, óxido de aluminio-óxido de zirconio y óxido de aluminio-óxido de titanio. El soporte puede ser o incluir óxido de silicio, óxido de aluminio o una combinación de los mismos. En una forma de realización descrita en este documento, el soporte es óxido de silicio.

Los soportes de óxido de silicio disponibles comercialmente adecuados pueden incluir ES757, ES70 y ES70W disponibles en PQ Corporation. Soportes de óxido de silicio-óxido de aluminio disponibles comercialmente adecuados pueden incluir SIRAL[®] 1, SIRAL[®] 5, SIRAL[®] 10, SIRAL[®] 20, SIRAL[®] 28M, SIRAL[®] 30, y SIRAL[®] 40, disponible de SASOL[®]. Los soportes de catalizador que comprenden geles de óxido de silicio con activadores, tales como metilaluminoxanos (MAOs), pueden usarse en sistemas de ajuste, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para conjuntamente soportar catalizadores transportados en solución.

Los soportes de catalizador adecuados se describen en Hlatky, Chem. Rev. (2000), 100, 1347 1376 y Fink et al., Chem. Rev. (2000), 100, 1377 1390, documentos de patentes de los Estados Unidos números: 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032 y 5.770.664, y documentos de patente internacional WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297.

Activador

Como se usa en este documento, el término "activador" puede referirse a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que pueden activar un compuesto catalítico o componente catalítico, tal como por medio de crear una especie catiónica del componente catalítico. Por ejemplo, esto puede incluir la abstracción de al menos un grupo saliente (el grupo "X" en los compuestos catalíticos de sitio único descritos en este documento) del centro metálico del compuesto/componente catalítico de sitio único. El activador también se puede denominar "cocatalizador".

Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o un activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o cocatalizadores de tipo convencional. Los activadores ilustrativos pueden incluir, metilaluminoxano ("MAO") y metilaluminoxano modificado ("MMAO") y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, como tetrakis(pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)boro de dimetilaminio, un precursor metaloide de trisperfluorofenil boro, un precursor metaloide de trisperfluoronaftil boro, o cualquier combinación de los mismos. Además, los activadores pueden incluir haluros de titanio, alcóxidos de titanio y compuestos de organo-titanio, tales como cloruro de titanio (IV), tetra (isopropóxido) de titanio (IV), titanato de tetraetil o cualquier cantidad de otros compuestos de titanio adecuados.

Los aluminoxanos se pueden describir como compuestos oligoméricos de aluminio que tienen subunidades -Al(R)-O-, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminoxanos incluyen, metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), etilaluminoxano, isobutilaluminoxano o una combinación de los mismos. Los aluminoxanos pueden producirse por la hidrólisis del compuesto de triálquilaluminio respectivo. MMAO puede producirse por hidrólisis de trimetilaluminio y un triálquilaluminio superior, como triisobutilaluminio. Los MMAO generalmente son

más solubles en solventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados, los ejemplos pueden ser como se tratan y describen en los documentos de patentes de los Estados Unidos números 4.665.208; 4.952.540; 5.091.352; 5.206.199; 5.204.419; 4.874.734; 4.924.018; 4.908.463; 4.968.827; 5.308.815; 5.329.032; 5.248.801; 5.235.081; 5.157.137; 5.103.031; 5.391.793; 5.391.529; 5.693.838; 5.731.253; 5.731.451; 5.744.656; 5.847.177; 5.854.166; 5.856.256; y 5.939.346; y los documentos de patente europea EP 0 561 476; EP 0 279 586; EP 0 594-218; y EP 0 586 665; y los documentos de patente internacional WO 94/10180 y WO 99/15534.

Como se indicó anteriormente, se pueden usar uno o más compuestos de organoaluminio, tales como uno o más compuestos de alquilaluminio junto con los aluminóxanos. Por ejemplo, las especies de alquilaluminio que se pueden usar son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Los ejemplos de compuestos de trialquilaluminio incluyen, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAI"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, y tributilaluminio.

Aditivo de continuidad/Agente de control estático

En procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, puede ser deseable usar uno o más agentes de control estático para ayudar a regular los niveles de electricidad estática en el reactor. Como se usa en el presente documento, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluido, puede influir o conducir la carga estática (negativamente, positivamente o a cero) en el lecho fluido. El agente de control estático específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se produce y de los compuestos de catalizador de sitio único que se usen. Por ejemplo, el uso de agentes de control estático se describe en el documento de patente europea N° 0229368 y en los documentos de patente de los Estados Unidos números 4.803.251; 4.555.370; y 5.283.278, y referencias citadas en ellos.

Se pueden emplear agentes de control tales como el estearato de aluminio. El agente de control estático utilizado se puede seleccionar por su capacidad para recibir la carga estática en el lecho fluido sin afectar adversamente la productividad. Otros agentes de control estático adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por Innospec Inc. bajo el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite.

Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como los descritos en, por ejemplo, el documento de patente internacional WO 2001/044322, enumerados bajo el título Carboxilato de sal metálica y que incluyen aquellos productos químicos y composiciones enumerados como agentes antiestáticos pueden emplearse solos o en combinación como un agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato se puede combinar con un agente de control que contiene una amina (por ejemplo, una sal de carboxilato de metal con cualquier miembro de la familia perteneciente a la familia de productos de Kemamine® (disponible de Crompton Corporation) o ATMER® (disponible de ICI Americas Inc.)).

Otros aditivos de continuidad útiles incluyen aditivos de etilenimina útiles en las formas de realización descritas en el presente documento que pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



en la cual n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras de polímero dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (a lo que se hace referencia a continuación como polietilenimina(s)). Aunque los polímeros lineales representados por la fórmula química $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})-$ pueden ser usado como la polietilenimina, los materiales que tienen ramas primarias, secundarias y terciarias también se pueden utilizar. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tenga ramificaciones del polímero de etilenimina.

Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente en BASF Corporation con el nombre comercial de Lupasol. Estos compuestos se pueden preparar como una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no están limitadas a, Lupasol FG y Lupasol WF.

Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, disponible en Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilada puede suspenderse en aceite mineral, por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración de suspensión total que varía desde 5% en peso a 50% en peso o de 10% en peso a 40% en peso, o de 15 % en peso a 30% en peso. Otros agentes y aditivos de control estático útiles se describen en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos N° 2008/0045663.

El (los) aditivo(s) de continuidad o agente(s) de control estático se pueden añadir al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, en base al peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclado. En algunas formas de realización, el aditivo de continuidad puede añadirse en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

5 Proceso de polimerización

El sistema catalítico puede usarse para polimerizar una o más olefinas, tales como etileno, para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de ellas. Se puede usar cualquier proceso de polimerización adecuado, que incluye, pero no se limita a, procesos de polimerización en alta presión, en solución, en suspensión y/o en fase gaseosa.

10 Como se usa en el presente documento, los términos "polietileno" y "copolímero de polietileno" se refieren a un polímero que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas de etileno. En diversas formas de realización, el polietileno puede tener al menos 70% en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 80% en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 90% en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos 95% en peso de unidades derivadas de etileno. Los polímeros de polietileno descritos en este documento son generalmente
15 copolímeros, pero también pueden incluir terpolímeros que tienen una o más unidades monoméricas diferentes. Como se describe en el presente documento, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más olefinas o comonómeros adicionales. Los comonómeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros incluyen, pero no están limitados a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpenten-1-
20 eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, y similares.

Se puede llevar a cabo una polimerización en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidizado que puede incluir una zona de reacción y una zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción puede incluir un lecho que incluye partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de la
25 polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten en la zona de reacción. Una velocidad adecuada de flujo de gas puede determinarse fácilmente mediante experimentación. La composición del monómero gaseoso en la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto polimérico particulado y el monómero asociado con ella se retira del reactor y la composición del gas que pasa por el reactor puede ajustarse para mantener una composición esencialmente gaseosa en estado de equilibrio dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción se puede pasar a la zona de reducción de velocidad donde se eliminan las partículas arrastradas, por ejemplo, disminuyendo la velocidad y cayendo de nuevo a la zona de reacción. Si se desea, se pueden eliminar partículas y polvo arrastrados más finos en un sistema de separación, tal como un ciclón y/o un filtro de finos. El gas
35 se puede pasar a través de un intercambiador de calor donde se puede eliminar al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede después comprimirse en un compresor y devolverse a la zona de reacción. Los detalles adicionales del reactor y los medios para operar el reactor se describen, por ejemplo, en los documentos de patentes de los Estados Unidos números 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; y 5.541.270; el documento de patente europea EP 0802202; y el documento de patente belga número 839.380.

40 La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede ser mayor de 30°C, de 40°C, de 50°C, de 90°C, de 100°C, de 110°C, de 120°C, de 150°C o más. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta posible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Por lo tanto, el límite de temperatura superior en una forma de realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, las temperaturas más altas pueden dar como resultado MWD más estrechas, que se pueden mejorar mediante la adición de la estructura (IV) u otros cocatalizadores, como se describe en la presente memoria.

El hidrógeno gaseoso puede usarse en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, tal como se describe en "Polypropylene Handbook", en las páginas 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Usando ciertos sistemas catalíticos, el aumento de las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno puede
50 aumentar el índice de flujo (FI), o índice de fusión (MI) del copolímero de polietileno generado. El índice de flujo puede así ser influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una relación molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

La cantidad de hidrógeno utilizada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para alcanzar el índice de flujo deseado del polímero de poliolefina final. Por ejemplo, la relación molar de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) puede ser mayor de 0,0001, mayor de 0,0005 o mayor de 0,001. Además, la relación molar de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) puede ser menor de 10, menor de 5, menor de 3 y menor de 0,10. Un intervalo deseable para la relación molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en este documento.
60 Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede oscilar hasta 5.000

ppm, hasta 4.000 ppm en otra forma de realización, hasta 3.000 ppm, o entre 50 ppm y 5.000 ppm, o entre 50 ppm y 2.000 ppm en otra forma de realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde tan bajo como 1 ppm, 50 ppm, o 100 ppm hasta un máximo de 400 ppm, 800 ppm, 1.000 ppm, 1.500 ppm o 2.000 ppm. basado en el peso. Además, la relación de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) puede ser de 0,00001:1 a 2:1, de 0,005:1 a 1,5: 1, o de 0,0001:1 a 1:1. La una o más presiones del reactor en un proceso en fase gaseosa (etapa única o dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3.448 kPa (500 psig), en el rango de 1.379 kPa (200 psig) a 2.759 kPa (400 psig), o en el rango de 1.724 kPa (250 psig) a 2.414 kPa (350 psig).

El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir desde 10 kg de polímero por hora (25 libras/hora) hasta 90.900 kg/h (200.000 libras/hora), o más, y más de 455 kg/h (1.000 libras/hora), más de 4.540 kg/h (10.000 libras/hora), más de 11.300 kg/h (25.000 libras/hora), más de 15.900 kg/h (35.000 libras/hora), y más de 22.700 kg/h (50.000 libras/hora), y de 29.000 kg/h (65.000 libras/hora) a 45.500 kg/h (100.000 libras/hora).

Se puede usar un proceso de polimerización en suspensión para preparar el polímero en las formas de realización. Un proceso de polimerización en suspensión generalmente utiliza presiones en el intervalo de desde 101 kPa (1 atmósfera) a 5.070 kPa (50 atmósferas) o más, y temperaturas en el intervalo de desde 0°C a 120°C, y más particularmente de 30°C a 100°C. En una polimerización por suspensión se puede formar una suspensión de un polímero particulado sólido en un medio diluyente de polimerización líquido al que se pueden añadir etileno, comonomeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente puede eliminarse intermitentemente o continuamente del reactor en el que los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debe operarse por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de la reacción. Se puede emplear un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión puede circular en un sistema de bucle continuo.

El producto de polietileno puede tener una relación de índice de fusión (MIR o I_{21}/I_2) que varía de 10 a menos de 300, o, en muchas formas de realización, de 15 a 150. El índice de flujo (FI, HLMI, o I_{21} se puede medir según ASTM D1238 (a 190°C, 21,6 kg). El índice de fusión (MI, I_2) se puede medir según ASTM D1238 (a 190°C, 2,16 kg de peso).

La densidad se puede determinar según ASTM D-792. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía desde un mínimo de 0,89 g/cm^3 , 0,90 g/cm^3 , o 0,91 g/cm^3 a un máximo de 0,95 g/cm^3 , 0,96 g/cm^3 , o 0,97 g/cm^3 . El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según ASTM D1895 método B, de 0,25 g/cm^3 a 0,5 g/cm^3 . Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de 0,30 g/cm^3 , 0,32 g/cm^3 , o 0,33 g/cm^3 hasta un máximo de 0,40 g/cm^3 , 0,44 g/cm^3 , o 0,48 g/cm^3 .

El polietileno puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extruidos y/o artículos moldeados. Ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por extrusión de capa única, coextrusión o laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película extensible, películas de sellado, películas orientadas, envasado de aperitivos, bolsas resistentes, bolsas de comestibles, envasado de alimentos horneados y congelados, embalajes médicos, revestimientos industriales, membranas, en aplicaciones en contacto con alimentos y aplicaciones de contacto no alimentarias, láminas y películas agrícolas. Los ejemplos de fibras incluyen el hilado por fusión, hilado en disolución y operaciones de fibra fundida por soplado para uso en forma tejida o no tejida para fabricar filtros, telas de pañal, productos de higiene, prendas médicas y geotextiles. Ejemplos de artículos extruidos incluyen tubos, tubos médicos, revestimientos de cables y alambres, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de una sola capa y múltiples capas mediante moldeo por inyección o moldeo por rotación o procesos de moldeo por soplado en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes rígidos de alimentos y juguetes.

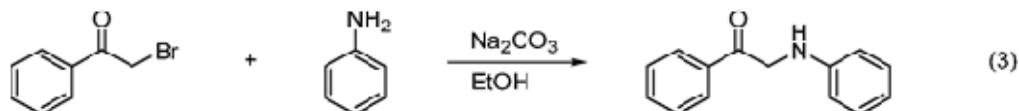
Ejemplos

Generalidades: Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno purificada usando la guantería estándar, alto vacío o técnicas de Schlenk, a menos que se indique lo contrario. Todos los disolventes usados fueron anhidros, se burbujearon con nitrógeno y se almacenaron sobre tamices moleculares de 4 Å. Todos los materiales de partida se compraron de Aldrich y se purificaron antes del uso o se prepararon según procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Josiphos se compró en Strem y se usó tal como se recibió. El benceno-d6 se adquirió en Cambridge Isotope Labs, se burbujó con nitrógeno y se almacenó en tamices moleculares de 4 Å. La espectroscopía de 1H RMN en muestras de ligando y catalizador se realizó en un instrumento Bruker Avance III de 400 MHz.

Ejemplos sintéticos representativos:

Ligandos

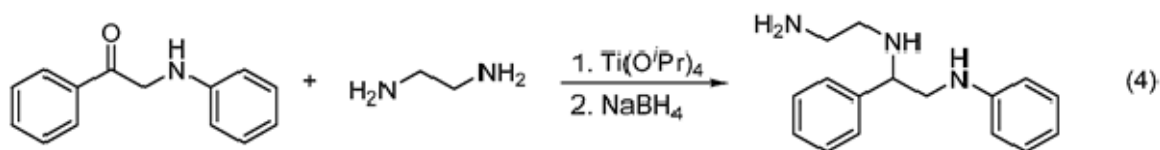
La etapa 1 de la síntesis del ligando se realizó usando el esquema (3).



- 5 Preparación de 1-fenil-2-(fenilamino)etanona: se cargó un matraz de fondo redondo de 1 litro con etanol (500 ml), 2-bromoacetofenona (40 g, 0,20 moles), anilina (20 ml, 0,22 moles) y carbonato de sodio (80 g, 0,76 moles) bajo atmósfera ambiente. Los contenidos se agitaron con un agitador mecánico mientras que el matraz se calentó a 70° C en un baño de aceite. Después de tres horas, el matraz se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar. Se continuó agitando mientras se agregaba suficiente agua para llenar el matraz. Los sólidos resultantes se recogieron en una frita de vidrio sinterizado y posteriormente se disolvieron en 1 litro de cloruro de metileno. La fase orgánica se lavó luego con agua (3 x 1 l) y se secó sobre sulfato de magnesio. Después de filtrar sobre Celita, los volátiles se eliminaron a presión reducida para producir 26 g (61%) de sólidos amarillo-naranja.

La Fig. 1 es un gráfico 100 de la ¹H RMN obtenida para 1-fenil-2-(fenilamino)etanona. La RMN se tomó en un instrumento de 400 MHz en una solución de C₆D₆. El producto crudo fue aproximadamente del 90 - 95% puro por espectroscopia ¹H RMN. El material de alta pureza se obtuvo a partir de soluciones de éter dietílico enfriado (-35° C) del producto crudo y aislando los sólidos resultantes.

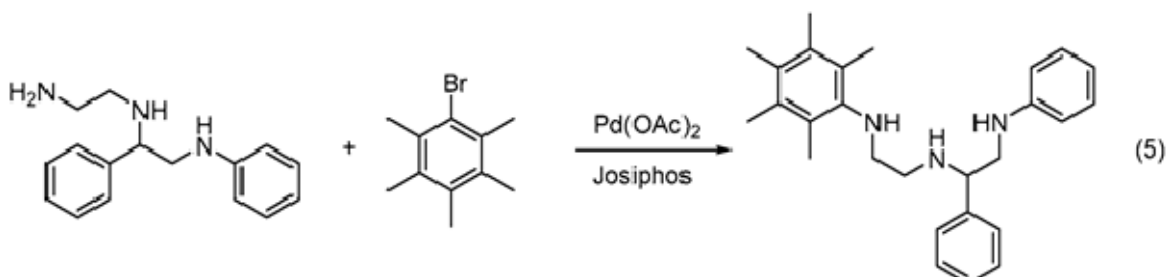
La etapa 2 de la síntesis del ligando se realizó usando el esquema (4).



- 20 Preparación de N¹-(2-aminoetil)-N²,1-difeniletano-1,2-diamina: 1-fenil-2-(fenilamino)etanona (1,63 g, 7,72 mmoles) y etilendiamina (1,39 g, 23,1 mmoles) se agitaron juntos en 60 ml de metanol para producir una suspensión espesa amarilla. Luego se añadió isopropóxido de titanio (IV) (2,85 g, 10,0 mmoles) gota a gota como un líquido puro, dando como resultado una suspensión marrón. Después de agitar a temperatura ambiente durante 21 horas, la reacción se enfrió a 0°C y se añadió borohidruro de sodio (0,292 g, 7,72 mmoles) en pequeñas porciones en forma de un sólido. Tres horas más tarde la reacción se inactivó con 3 ml de agua y se bombeó hacia abajo. El material resultante se extrajo con tolueno (60 ml), se filtró sobre Celita y se bombeó nuevamente para producir 1,05 g de un aceite naranja. La purificación se realizó cargando el aceite sobre un tapón de alúmina básico (una frita de vidrio sinterizado de 15 ml casi llena de sólido) como una solución de cloruro de metileno y enjuagando el tapón con cloruro de metileno adicional (20 ml), seguido de éter dietílico (20 ml), acetato de etilo (20 ml) y finalmente metanol (40 ml). La fracción de metanol se recogió, se pulverizó y se secó a presión reducida a 40° C para dar 0,469 g de un aceite viscoso naranja (24%). ¹HRMN (400 MHz, C₆D₆):

La Fig. 2 es un gráfico 200 de la ¹H RMN obtenida para el N1-(2-aminoetil)-N2,1-difeniletano-1,2-diamina. La RMN se tomó en un instrumento de 400 MHz en una solución de C₆D₆.

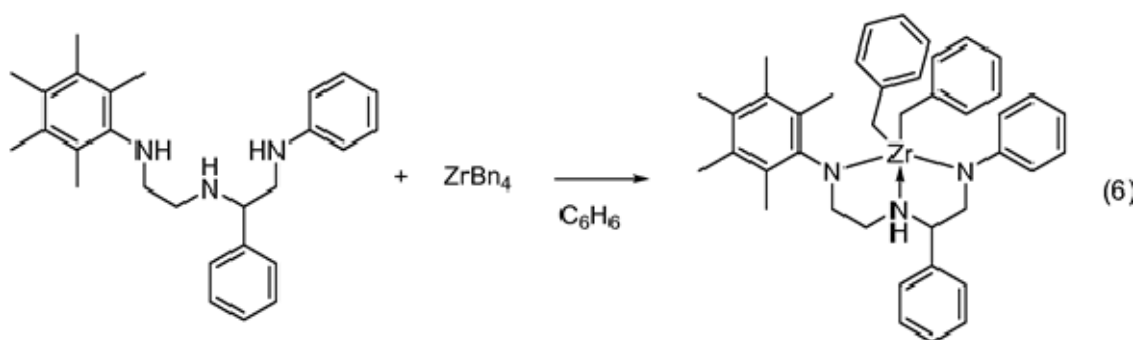
La etapa 3 de la síntesis del ligando se realizó usando el esquema (5).



Preparación de N^1 -(2-(2,3,4,5,6-pentametilfenilamino)etil)- N^2 ,1-difeniletano-1,2-diamina por aminación acoplada de paladio de Buchwald-Hartwig: se agitaron juntos en una caja seca, pentametilbromobenceno (0,417 g, 1,83 mmoles) y terc-butoxido de sodio (0,441 g, 4,59 mmoles) en 30 ml de 1,2-dimetoxietano (DME). A continuación, se añadió N^1 -(2-aminoetil)- N^2 ,1-difeniletano-1,2-diamina, gota a gota, como una solución en DME de 5 ml. Finalmente, se añadió una solución de DME premezclado (5 ml) de acetato de paladio (4,1 mg, 18,3 μ moles) y Josiphos (10,1 mg, 18,3 μ moles) y la reacción se calentó a reflujo durante 18 horas. Después de enfriar, los volátiles se eliminaron a presión reducida y el material bruto se extrajo con 20 ml de tolueno, se filtró sobre Celita y se evaporó para producir un sólido de color tostado. La purificación sobre gel de sílice con éter dietílico como fase móvil produjo un aceite naranja (R_f =0,57) que, tras el lavado con pentano nuevo, precipitó como un sólido blanco. El sólido blanco se recogió y se secó para producir 0,240 g del producto puro (33%).

La Fig. 3 es un gráfico de la ^1H RMN obtenida para N^1 -(2-aminoetil)- N^2 ,1-difeniletano-1,2-diamina. La RMN se tomó en un instrumento de 400 MHz en una solución de C_6D_6 .

Formación de un catalizador ejemplarizante, ((2-(2-(2,3,4,5,6-pentametilfenilamido)etilamina)-2-feniletil)(fenil)amido)ZrBn₂ ((NNN-Ph)ZrBn₂), se realizó usando el esquema (6).



Preparación de ((2-(2-(2,3,4,5,6-pentametilfenilamido)etilamina)-2-feniletil)(fenil)amido)ZrBn₂: una solución de benceno (2 ml) de N^1 -(2-(2,3,4,5,6-pentametilfenilamino)etil)- N^2 ,1-difeniletano-1,2-diamina (0,150 g, 0,374 mmoles) se añadió gota a gota con agitación a una solución en benceno (5 ml) de tetrabencilzirconio (0,170 g, 0,374 mmoles). Después de 2 horas, la reacción se liofilizó y el sólido amarillo resultante se lavó con pentano (20 ml) y se secó a presión reducida para dar 0,201 g (80%) del producto. El precursor catalítico resultante, ((2-(2-(2,3,4,5,6-pentametilfenilamido)etilamina)-2-feniletil)(fenil)amido)ZrBn₂ es abreviado en este documento como (NNN-Ph)ZrBn₂.

La Fig. 4 es un gráfico de la ^1H RMN obtenida para el (NNN-Ph)ZrBn₂. La RMN se tomó en un instrumento de 400 MHz en una solución de C_6D_6 .

Experimentación de alto rendimiento para la prueba del catalizador.

Las copolimerizaciones de etileno/1-hexeno se llevaron a cabo en un reactor de presión en paralelo, que se describe en los documentos de patente de los Estados Unidos números 6.306.658, 6.455.316 y 6.489.1681; en el documento de patente internacional WO 00/09255; y por Murphy et al, en J. Am. Soc, 2003, 125, 4306-4317. Se colocó un inserto de vial de vidrio previamente pesado y una paleta de agitación desechable en cada recipiente de reacción del reactor, que contenía 48 recipientes de reacción individuales. El reactor se cerró entonces y cada recipiente se calentó individualmente a una temperatura establecida (normalmente 85 y/o 100° C) y se presurizó a una presión predeterminada de etileno (generalmente 930,8 kPa (135 psi)). Se inyectaron 100 μ l de 1-hexeno (806 μ moles) en cada recipiente de reacción. Luego se introdujeron 500 equivalentes de MAO en cada célula para actuar como cocatalizador/eliminador. El contenido del recipiente se agitó luego a 800 rpm. Luego se añadió una solución en tolueno del catalizador (20 nmoles) y el volumen de la célula se completó hasta 5 ml con isohexano. La reacción se dejó continuar hasta un límite de tiempo establecido (normalmente 30 minutos) o hasta que la reacción absorbió una cantidad establecida de etileno (el control de la computadora mantuvo la presión de etileno en cada recipiente de reacción al nivel preestablecido). En este punto, la reacción se inactivó por exposición al aire. Después de la reacción de polimerización, el inserto de vidrio que contenía el producto polimérico y el disolvente se sacaron de la celda de presión y de la guantera de atmósfera inerte y los componentes volátiles se eliminaron usando una centrífuga Genevac HT-12 y un evaporador de vacío Genevac VC3000D que funcionaba a temperatura elevada y presión reducida. El vial se pesó luego para determinar el rendimiento del producto polimérico. El polímero resultante se analizó mediante Rapid GPC (véase a continuación) para determinar el peso molecular, mediante FT-IR (véase a continuación) para determinar la incorporación de comonomero, y mediante DSC (véase a continuación) para determinar el punto de fusión.

La cromatografía de exclusión por tamaño de alta temperatura se realizó usando un sistema "Rapid GPC" automatizado como se describe en los documentos de patente de los Estados Unidos números 6.491.816, 6.491.823, 6.475.391, 6.461.515, 6.436.292, 6.406.632, 6.175.409, 6.454.947, 6.260.407 y 6.294.388. Este aparato

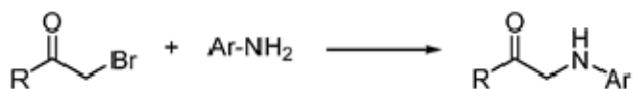
5 tiene una serie de tres columnas lineales de 30 cm x 7,5 mm, conteniendo cada una PLgel de 10 μ m, Mix B. El sistema de GPC se calibró usando patrones de poliestireno que variaban de 580 a 3.390.000 g/mol. El sistema se hizo funcionar a un caudal de eluyente de 2,0 ml/min y una temperatura del horno de 165°C. Se usó 1,2,4-triclorobenceno como eluyente. Las muestras de polímero se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno a una concentración de 0,1-0,9 mg/ml. Se inyectaron 250 μ l de una solución de polímero en el sistema. La concentración del polímero en el eluyente se controló usando un detector evaporativo de dispersión de luz. Los pesos moleculares obtenidos son relativos a patrones lineales de poliestireno.

10 La relación de 1-hexeno a etileno incorporado en los polímeros (% en peso) se determinó por espectroscopía FT-IR rápida en un Bruker Equinox 55+IR en modo de reflexión. Las muestras se prepararon en un formato de película delgada mediante técnicas de deposición por evaporación. El % en peso de 1-hexeno se obtuvo midiendo la banda de deformación del metilo a ~ 1378 cm^{-1} . La altura del pico de esta banda se normaliza mediante la combinación y la banda de armónicos a ~ 4322 cm^{-1} , lo que corrige las diferencias en la longitud de la trayectoria. Este método se calibró usando un conjunto de copolímeros de etileno/1-hexeno con un intervalo de contenido de 1-hexeno en % en peso conocido.

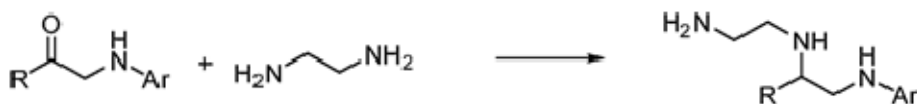
15 Tabla 1. Actividad, peso molecular, PDI y resultados de la incorporación de comonómeros de la prueba del catalizador de alto rendimiento

Condición	Catalizador	Temp. ($^{\circ}$ C)	Actividad (g/mmoles/h/bar)	Mw (kDa)	PDI (Mw/Mn)	Comonómeros Incorporados (% en peso)
A	(NNN-Ph)ZrBn2	85	14.200	204	2,3	6,2
A	(NNN-Ph)ZrBn2	85	14.200	183	2,2	5,8
A	(NNN-Ph)ZrBn2	85	14.900	199	2,2	5,7
A	(NNN-Ph)ZrBn2	85	15.100	183	2,2	6,0
A	(NNN-Ph)ZrBn2	85	15.700	188	2,2	5,4
B	(NNN-Ph)ZrBn2	100	6.300	181	2,3	6,3
B	(NNN-Ph)ZrBn2	100	7.800	170	2,3	5,8
B	(NNN-Ph)ZrBn2	100	7.800	160	2,3	6,0
B	(NNN-Ph)ZrBn2	100	9.800	152	2,2	6,4
B	(NNN-Ph)ZrBn2	100	10.900	165	2,2	5,3

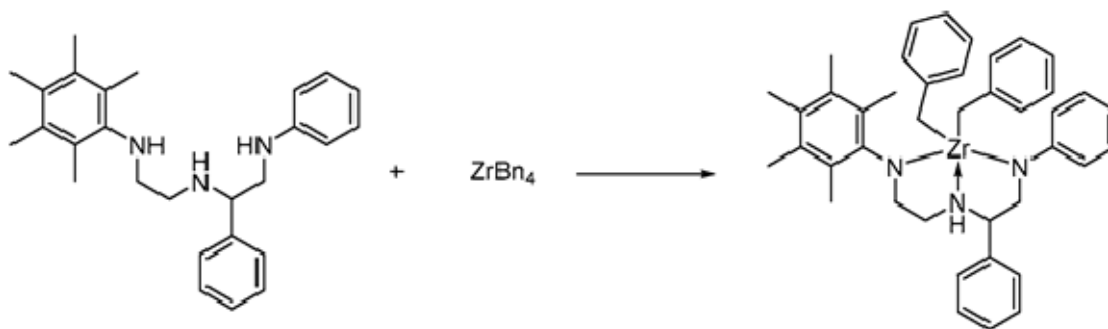
2. El método de la reivindicación 1, en donde la formación del compuesto de amida comprende la reacción:



15


$$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{Ar} + \text{Ar}'-\text{Br} \longrightarrow \text{Ar}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{Ar}'$$
$$\text{Ar-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(R)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-Ar'} + \text{MX}_4 \longrightarrow \text{Ar-N}(\text{X})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(R)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{X})\text{-Ar'}$$

6. El método de la reivindicación 5, en donde la formación del catalizador comprende la reacción:



7. Un método para generar un polímero de polietileno, con un sistema de catálisis que comprende un catalizador de polimerización no metalocénico que comprende

5 hacer reaccionar un compuesto de bromocetona con un compuesto de arilamina para formar un compuesto de amida;

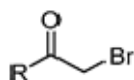
hacer reaccionar el compuesto de amida con un compuesto de etilendiamina, formando un compuesto de amina primaria terminal;

hacer reaccionar el compuesto de amina primaria terminal con un compuesto de bromoarilo para formar un ligando; y

10 hacer reaccionar el ligando con un compuesto de metal para formar un precursor del catalizador; y

activar el precursor del catalizador para formar un catalizador activo; y hacer reaccionar el catalizador con al menos etileno para formar un polímero.

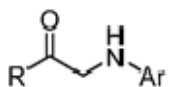
8. El método de la reivindicación 7, en donde el compuesto de bromocetona tiene la fórmula:



15 en donde R comprende un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo alquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono.

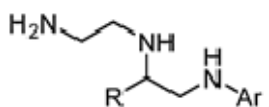
9. El método de la reivindicación 7, en donde el compuesto de arilamina tiene la fórmula: ArNH_2 , en donde Ar comprende un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

10. El método de la reivindicación 7, en donde el compuesto de amida tiene la fórmula:



20 en donde R comprende un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, o un grupo alquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, y Ar comprende un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

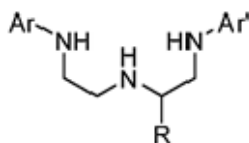
11. El método de la reivindicación 7, en donde el compuesto de amina terminal tiene la fórmula:



25 en donde R comprende un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, o un grupo alquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, y Ar comprende un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

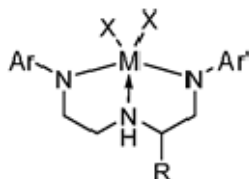
12. El método de la reivindicación 7, en donde el compuesto de bromoarilo tiene la fórmula: $\text{Ar}'\text{Br}$, en donde Ar' comprende un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

13. El método de la reivindicación 7, en donde el ligando tiene la fórmula:



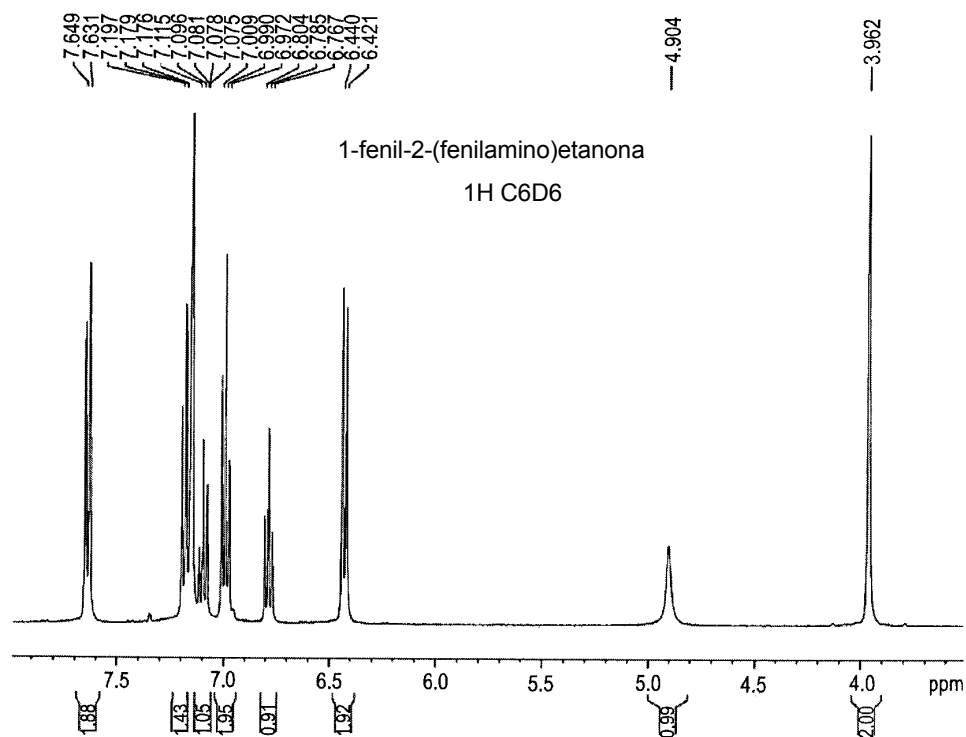
en donde R comprende un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, o un grupo alquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, Ar comprende un grupo arilo o un grupo arilo sustituido, y Ar' comprende un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

- 5 14. El método de la reivindicación 7, en donde el precursor del catalizador tiene la fórmula:

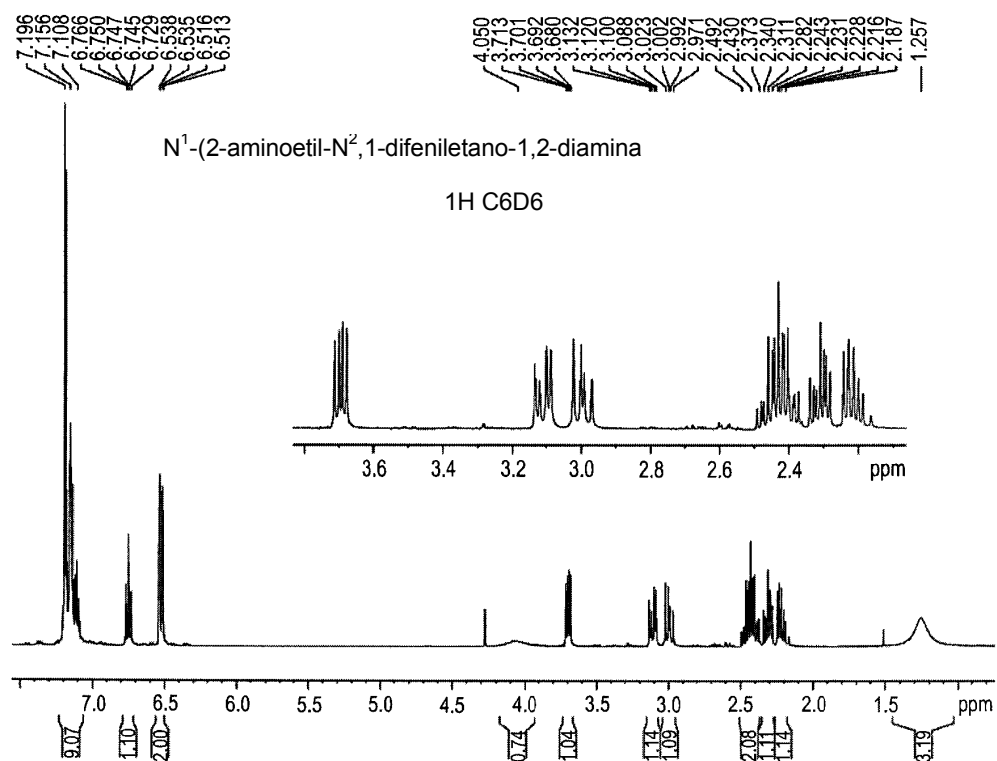


en donde M comprende un elemento del Grupo 4, R comprende un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, o un grupo alquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, Ar comprende un grupo arilo o un grupo arilo sustituido, Ar' comprende un grupo arilo o un grupo arilo sustituido, y cada X es, independientemente, un hidruro, un grupo metilo, un grupo alquilo, un grupo bencilo, un grupo amida, un grupo cloro, un grupo bromo, un grupo flúor o un grupo yodo.

10

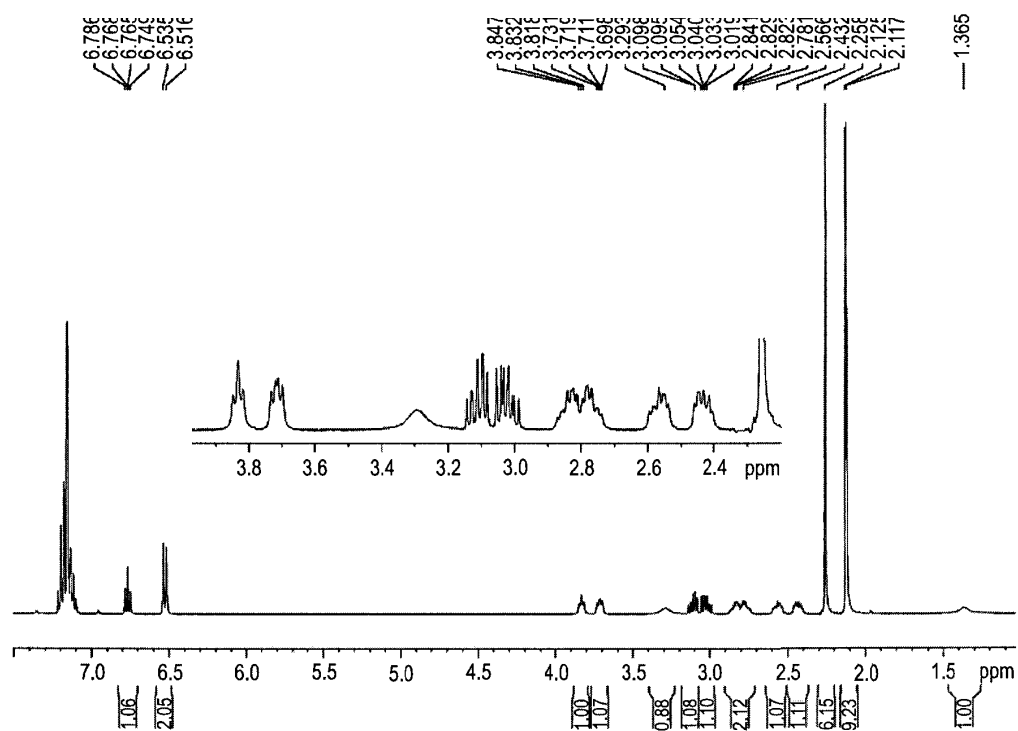


100
FIG. 1



200
FIG. 2

N¹-(2(2,3,4,5,6-pentametilfenilamino)etil)-N²,1-difeniletano-1,2-diamina
 1H C6D6

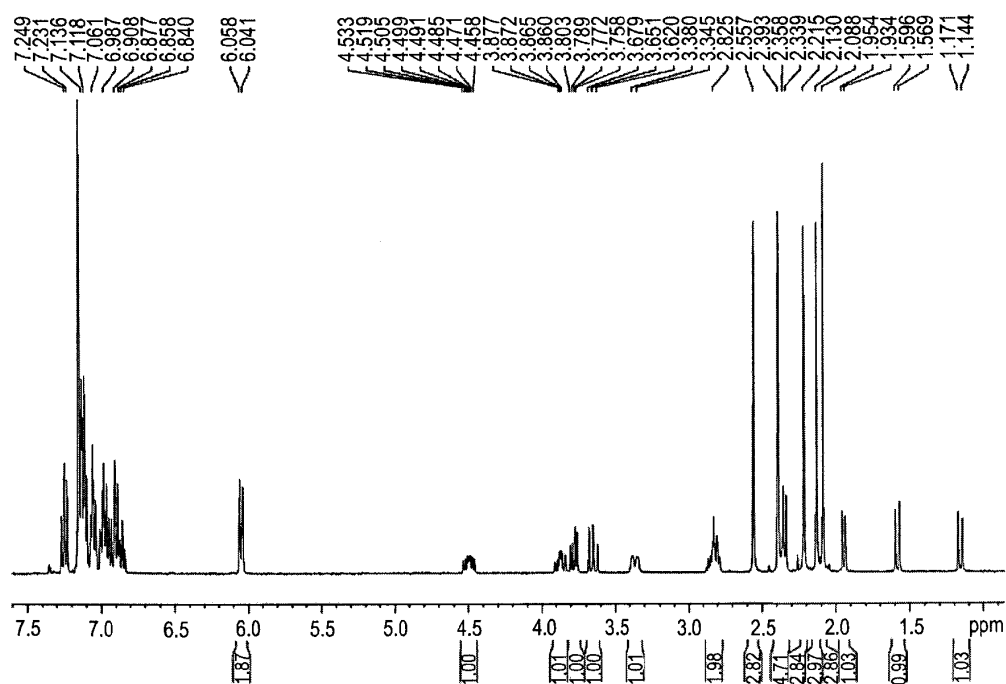


300

FIG. 3

((2-(2,3,4,5,6-pentametilfenilamino)etilamina)-2-difeniletil)(fenil)amido)ZrBn₂

¹H C6D6



400

FIG. 4