

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 207**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013 PCT/US2013/073980**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14105414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13811738 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2938648**

54 Título: **Un proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno**

30 Prioridad:

27.12.2012 US 201261746218 P

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

18.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 720 207 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

Un proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno.

5 Campo de la invención

Los polímeros a base de olefinas tal como el polietileno y/o el polipropileno se producen a través de diferentes sistemas de catalizadores. La selección de tal sistema de catalizador usado en el proceso de polimerización de los polímeros a base de olefinas es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de tales polímeros a base de olefinas.

10 El polietileno es conocido por su uso en la fabricación de una amplia variedad de artículos. El proceso de polimerización del polietileno se puede variar en varios aspectos para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes con diferentes propiedades físicas que hacen que las diversas resinas sean adecuadas para su uso en diferentes aplicaciones. En general, se sabe que el polietileno se puede producir en reactores de bucle en fase de 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 de catalizador a presión, alrededor de un reactor de bucle mediante una bomba de circulación. Los monómeros de etileno y uno o más comonómeros opcionales están presentes en un diluyente líquido, tal como un alcano o isoalcano, por ejemplo, isobutano. También se puede añadir hidrógeno al reactor. Los sistemas de catalizador para producir polietileno pueden comprender típicamente un sistema de catalizador a base de cromo, un sistema de catalizador Ziegler Natta y/o un sistema de catalizador molecular (ya sea metaloceno o no metaloceno). Los reactivos en el diluyente y el sistema de catalizador se hacen circular a una temperatura de polimerización elevada alrededor del reactor de bucle, lo que produce homopolímero y/o copolímero de polietileno dependiendo de si están presentes o no uno o más comonómeros. De forma periódica o continua, parte de la mezcla de reacción, incluido el producto de polietileno disuelto en el diluyente, junto con el etileno sin reaccionar y uno o más comonómeros opcionales, se elimina del reactor de bucle. La mezcla de reacción, cuando se retira del reactor de bucle, se puede procesar para eliminar el producto de polietileno del diluyente y los reactivos sin reaccionar, reciclándose típicamente el diluyente y los reactivos sin reaccionar de nuevo al reactor de bucle. Alternativamente, la mezcla de reacción se puede enviar a un segundo reactor, por ejemplo, un reactor de bucle, conectado en serie al primer reactor de bucle, donde se puede producir una segunda fracción de polietileno.

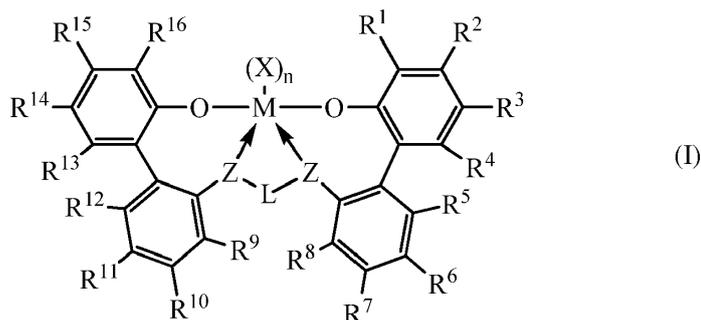
30 El Documento de Patente de Número WO-A-2011/146044 describe un proceso que polimeriza selectivamente etileno en presencia de una alfa-olefina, y un complejo de metal-ligando (precatalizador) y catalizador apto en tales procesos, y composiciones relacionadas.

A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de sistemas de catalizadores adecuados para poliolefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, en la polimerización sigue siendo necesario un sistema de pro-catalizador y catalizador que presente una alta selectividad hacia el etileno a temperaturas de reacción más altas; facilitando así la producción de polímeros de mayor peso molecular a temperaturas de reacción relativamente más altas. Además, a pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de poliolefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, con propiedades mejoradas, todavía existe la necesidad de un polietileno con propiedades mejoradas.

Compendio de la invención

40 La presente invención proporciona a proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno que comprende polimerizar etileno con opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de uno o más primeros sistemas de catalizadores y opcionalmente uno o más segundos sistemas de catalizadores en un sistema de reactor doble o en un sistema de reactores múltiples, en donde el primer sistema de catalizador comprende;

(a) uno o más precatalizadores que comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I):



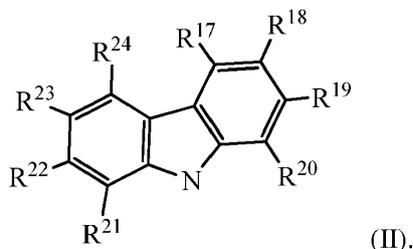
45

en donde:

M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno de ellos 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; y cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o dos X se cogen juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y

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

cada Z es independientemente O, S, N hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀), o P hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀); y L es hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀), en donde el hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a la que L está unido) y el heterohidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a los 10 átomos de la cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo de (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 cada R^C es independientemente hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀), cada R^P es hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀) o está ausente; y R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo de (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 el mismo;



R¹⁷⁻²⁴ se seleccionan del mismo grupo que R¹⁻¹⁶ y

Cuando R²² es H, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 (por ejemplo, de R⁹⁻¹⁵, R⁹⁻¹³, R⁹⁻¹², R²⁻⁸, R⁴⁻⁸, R⁵⁻⁸) se pueden combinar en estructuras anulares, teniendo tales estructuras de anulares de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

Cada uno de los 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 están no sustituidos o están sustituidos independientemente con uno o más sustituyentes R^S.

Cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, alquilo de (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 cogen juntos para formar un alquilenilo de (C₁-C₁₈) no sustituido, en donde cada R es independientemente un alquilo de (C₁-C₁₈) no sustituido; y (b) uno o más cocatalizadores; en donde la relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de

fórmula (I) al número total de moles del uno o más cocatalizadores es de 1:10.000 a 100:1.

Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, en los dibujos se muestra una forma que es ejemplar; sin embargo, se entiende que esta invención no se limita a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

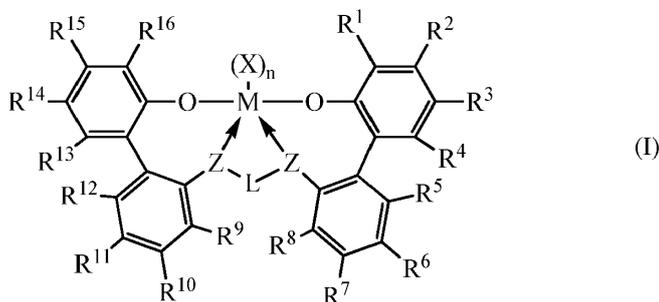
5 Las **Figuras 1-20** ilustran las Fórmulas 1-20, respectivamente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un proceso para producir polímeros a base de etileno con un sistema de catalizador que comprende un componente de procatalizador y un componente de cocatalizador.

Componente de pro-catalizador

10 El componente de procatalizador comprende un complejo metal-ligando de fórmula (I):



en donde:

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

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

Cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o dos X se cogen juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y

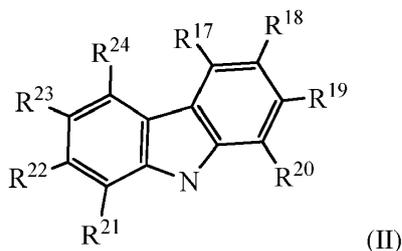
X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en general, neutro; y

Cada Z es independientemente O, S, N hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀), o P hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀); y

20 L es hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenos de (C₃-C₄₀), en donde el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a la que L está unido) y el heterohidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a los 10 átomos de la cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenos de (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 cada R^C es independientemente hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀), cada R^P es hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀) o está ausente; y

25 R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo de (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;

30 R¹, R¹⁶, o ambos comprenden la fórmula (II), y preferiblemente R¹ y R¹⁶ son el mismo; y



En donde R¹⁷⁻²⁴ se seleccionan del mismo grupo que R¹⁻¹⁶ y

Cuando R²² es H, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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

- 5 Cuando R¹⁹ es H, entonces R²² es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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

- 10 Preferiblemente, R²² y R¹⁹ son ambos un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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

- 15 Cuando R⁸ es H, entonces R⁹ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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

- 20 Opcionalmente, se pueden unir dos o más grupos R (de R⁹⁻¹³ o R⁴⁻⁸) en estructuras anulares, teniendo dichas estructuras de anulares de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

Cada uno de los 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)-, hidrocarbilenos, y heterohidrocarbilenos están independientemente no sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes R^S; y

- 25 Cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, alquilo de (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 cogen juntos para formar un grupo alquileno de (C¹-C¹⁸) no sustituido, en donde cada R es independientemente un alquilo de (C₁-C₈) no sustituido;

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

- 30 Como se mencionó anteriormente, la presente invención emplea uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I), que se describen en el presente documento usando la terminología convencional de los grupos químicos. Cuando se usa para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono (por ejemplo, alquilo de (C₁-C₄₀)), la expresión entre paréntesis (C₁-C₄₀) se puede representar mediante la forma "(C_x-C_y)", lo que significa que la versión no sustituida del grupo químico comprende desde un número x de átomos de carbono a un número y de átomos de carbono, en donde cada x e y es independientemente un número entero como se describe para el grupo químico. La versión sustituida R^S del grupo químico puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la naturaleza de R^S. Así, por ejemplo, un alquilo no sustituido (C₁-C₄₀) contiene de 1 a 40 átomos de carbono (x= 1 e y= 40). Cuando el grupo químico está sustituido con uno o más sustituyentes R^S que contienen átomos de carbono, el grupo químico sustituido (C_x-C_y) puede comprender más de y átomos de carbono en total; 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) sustituyente(s) que contiene(n) átomos de carbono. Cualquier átomo de un grupo químico que no se especifica en la presente invención se entiende como un átomo de hidrógeno.

- 45 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 sin sustituir, es decir, se puede definir sin el uso de un sustituyente R^S, siempre que se cumplan las condiciones antes mencionadas. En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo metal-ligando de fórmula (I) contienen independientemente 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 metal-ligando de fórmula (I). Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R^S, cada R^S está unido independientemente a un grupo químico sustituido igual o diferente. Cuando dos o más R^S están unidos a un mismo grupo químico, están unidos independientemente a un átomo de carbono o heteroátomo igual o diferente, según sea el caso, en el mismo grupo químico hasta e incluyendo la sustitución del grupo químico.

- 55 El término "persustitución" significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, según sea el caso, se reemplaza por un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término "polisustitución" significa cada uno de al menos dos, pero no todos, los

átomos de hidrógeno (H) unidos a los átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, según sea el caso, se reemplaza por un sustituyente (por ejemplo, R^S). Los sustituyentes alquileo de (C₁-C₁₈) y alquileo de (C₁-C₈) son especialmente útiles para formar grupos químicos sustituidos que son análogos bicíclicos o tricíclicos, según sea el caso, de los correspondientes grupos químicos no sustituidos monocíclicos o bicíclicos.

Tal como se usa en la presente invención, el término "hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado de desde 1 a 40 átomos de carbono y el término "hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" significa un dirradical hidrocarbonado de desde 1 a 40 de carbono átomos, en donde cada radical y dirradical hidrocarbonado es independientemente aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico fusionado y no fusionado, incluyendo bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical hidrocarbonado y dirradical es independientemente el mismo que o diferente de otro hidrocarburo radical y dirradical, respectivamente, e independientemente está no sustituido o sustituido con uno o más R^S.

Preferiblemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) es, independientemente, un alquilo de (C₁-C₄₀) no sustituido o sustituido, cicloalquilo de (C₃-C₄₀), cicloalquilo de (C₃-C₂₀)-alquileo de (C₁-C₂₀), arilo de (C₆-C₄₀), o arilo de (C₆-C₂₀)-alquileo de (C₁-C₂₀). Más preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) mencionados anteriormente tiene independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)), y aún más preferiblemente un máximo de 12 átomos de carbono.

Los términos "alquilo de (C₁-C₄₀)" y "alquilo de (C₁-C₁₈)" significa un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado de desde 1 a 40 átomos de carbono o de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilo de (C₁-C₄₀) no sustituido son alquilo de (C₁-C₂₀) no sustituido; alquilo de (C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo de (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. Ejemplos de alquilo de (C₁-C₄₀) sustituidos son alquilo de (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo de (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo de (C₄₅). El alquilo de (C₄₅) es, por ejemplo, un alquilo de (C₂₇-C₄₀) sustituido con un R^S, que es un alquilo de (C₁₈-C₅), respectivamente. Preferiblemente, cada alquilo de (C₁-C₅) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo, o 1,1-dimetiletilo.

El término "arilo de (C₆-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado aromático mono-, bi-, o tricíclico no sustituido o sustituido (con uno o más R^S) de desde 6 a 40 átomos de carbono, de los cuales al menos de 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del 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 están no fusionados o fusionados independientemente y al menos uno de los 2 o 3 anillos es aromático. Ejemplos de arilo de (C₆-C₄₀) no sustituido son arilo de (C₆-C₂₀) no sustituido; arilo de (C₆-C₁₈) no sustituido; 2-(C₁-C₅)alquil-fenilo; 2,4-bis(C₁-C₅)alquil-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftenilo; tetrahidronaftenilo; y fenantreno. Ejemplos de arilo de (C₆-C₄₀) sustituido son arilo de (C₆-C₂₀) sustituido; arilo de (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis[alquil (C₂₀)]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-one-1-ilo.

El término "cicloalquilo de (C₃-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de desde 3 a 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, alquilo de (C₃-C₁₂)) se definen de una manera análoga. Ejemplos de cicloalquilo de (C₃-C₄₀) no sustituidos son cicloalquilo de (C₃-C₂₀) no sustituido, cicloalquilo de (C₃-C₁₀) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo. Ejemplos de cicloalquilo de (C₃-C₄₀) sustituido son cicloalquilo de (C₃-C₂₀) sustituido, cicloalquilo de (C₃-C₁₀) sustituido, ciclopentanon-2-ilo, y 1-fluorociclohexilo.

Ejemplos de hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) son arileno de (C₆-C₄₀) no sustituido o sustituido, cicloalquileo de (C₃-C₄₀), y alquileo de (C₁-C₄₀) (por ejemplo, alquileo de (C₁-C₂₀)). En algunas realizaciones, los dirradicales están en un mismo átomo de carbono (por ejemplo, -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están separados por uno, dos o más átomos de carbono intermedios (por ejemplo, los 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. El alfa, omega-dirradical es un dirradical que tiene un espaciado máximo de la cadena principal de carbono entre los carbonos radicales. Más preferida es una versión 1,2-dirradical, 1,3-dirradical, o 1,4-dirradical de arileno de (C₆-C₁₈), cicloalquileo de (C₃-C₂₀), o alquileo de (C₂-C₂₀).

El término "alquileo de (C₁-C₄₀)" significa un dirradical saturado de cadena lineal o cadena ramificada (es decir, los radicales no están en los átomos del anillo) de desde 1 a 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Ejemplo de alquileo de (C₁-C₄₀) no sustituido son alquileo de (C₁-C₂₀) no sustituido, que incluye 1,2-alquileo de (C₂-C₁₀) no sustituido; 1,3-alquileo de (C₃-C₁₀); 1,4-alquileo de (C₄-C₁₀); -CH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂CHCH₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, y -(CH₂)₄C(H)(CH₃)-. Ejemplos de alquileo de (C₁-C₄₀) sustituido son alquileo de (C₁-C₂₀) sustituido, -CF₂-, -C(O)-, y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un 1,20-eicosileno normal sustituido con 6,6-dimetilo). Puesto que como se ha mencionado previamente se pueden coger juntos dos R^S para formar un alquileo de (C₁-C₁₈), ejemplos de alquileo (C₁-C₄₀) 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.

El término "cicloalquileo de (C₃-C₄)" se refiere a un dirradical cíclico (es decir, los radicales están en los átomos del anillo) de desde 3 a 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquileo de (C₃-C₄) no sustituido son 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno, y 1,2-ciclohexileno. Ejemplos de cicloalquileo de (C₃-C₄₀) sustituido son 2-oxo-1,3-ciclopropileno y 1,2-dimetil-1,2-ciclohexileno.

- 5 El término "heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" significa un radical heterohidrocarbonado de desde 1 a 40 átomos de carbono y el término "heterohidrocarbilenlo de (C₁-C₄₀)" significa un dirradical heterohidrocarbonado de desde 1 a 40 átomos de carbono, y cada heterohidrocarburo tiene independientemente 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 cada R^C es independientemente hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido o
10 está ausente (por ejemplo, ausente cuando N comprende -N= o N sustituido con tri-carbono). El radical heterohidrocarbonado y cada uno de los dirradicales heterohidrocarbonados están independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferiblemente está en un átomo de carbono cuando está unido a un heteroátomo en la fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilenlo. Cada heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) y heterohidrocarbilenlo de (C₁-C₄₀) está no sustituido o sustituido independientemente
15 (con uno o más R^S), aromático o no aromático, saturado o insaturado, cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo monocíclico y policíclico, policíclico fusionado y no fusionado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada uno es respectivamente igual o diferente del otro.

Preferiblemente, el heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) está no sustituido o independientemente sustituido con heteroalquilo de (C₁-C₄₀), -O-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), -S-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), -S(O)-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀),
20 -S(O)₂-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₂-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), -Ge(R^C)₂-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), -N(R^N)-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), -P(R^P)-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), heterocicloalquilo de (C₂-C₄₀), heterocicloalquil de (C₂-C₁₉)-alquileo de (C₂-C₁₉), cicloalquil de (C₃-C₂₀)-heteroalquileo de (C₁-C₁₉), heterocicloalquil de (C₂-C₁₉)-heteroalquileo de (C₁-C₂₀), heteroarilo de (C₁-C₄₀), heteroaril de (C₁-C₁₉)-alquileo de (C₁-C₂₀), aril de (C₆-C₂₀)-heteroalquileo de (C₁-C₁₉), o heteroaril de (C₁-C₁₉)-heteroalquileo de (C₁-C₂₀). El término "heteroarilo de (C₄-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado heteroaromático mono-, bi- o tricíclico no sustituido o sustituido (con uno o más R^S) de desde 1 a 40 átomos de carbono en total y de 1 a 4 heteroátomos, y el radical mono-, bi-, o tricíclico comprende 1, 2, o 3 anillos, respectivamente, en donde los anillos 2 o 3 están no fusionados o fusionados independientemente, y al menos uno de los anillos 2 o 3 es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (por ejemplo, (heteroarilo de (C₄-C₁₂)) se definen de una manera análoga. El radical de hidrocarburo heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o de 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. Ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillo de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-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. Ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillo de 6 miembros son piridina-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico es preferiblemente un sistema de anillos 5,6 o 6,6 fusionados. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico del sistema de anillos 5,6 fusionados son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo; Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico del sistema de anillos 6,6 fusionados son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico es preferiblemente un sistema de anillos 5,6,5; 5,6,6; 6,5,6; o 6,6,6 fusionados. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,5 fusionados es 1,7-dihidropirrol[3,2-*f*]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,6 fusionados es 1*H*-benzo[*f*]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 fusionados es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 fusionados es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,6,6 fusionados es acridin-9-ilo.

- 45 En algunas realizaciones, el heteroarilo de (C₄-C₄₀) es carbazolilo 2,7-disustituido o carbazolilo 3,6-disustituido, más preferiblemente en donde cada R^S es independientemente fenilo, metilo, etilo, isopropilo o butilo terciario, 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.

- 50 Los grupos heteroalquilo y heteroalquileo anteriormente mencionados son radicales de cadena lineal o ramificada saturados o dirradicales, respectivamente, que contienen átomos de carbono (C₁-C₄₀), o menos átomos de carbono según sea el caso, y pueden ser 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 definen anteriormente, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileo están no sustituidos o están independientemente sustituidos con uno o más de R^S.

- 55 Ejemplos de heterocicloalquilo de (C₂-C₄₀) no sustituidos son heterocicloalquilo de (C₂-C₂₀) no sustituido, heterocicloalquilo de (C₂-C₁₀) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dioxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tiociclononilo, y 2-aza-ciclododecilo.

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

(Br), o yoduro (I).

A menos que se indique lo contrario en la presente invención, 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 cada R^C es independientemente hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) no sustituido o está ausente (ausente cuando N comprende -N=). Preferiblemente, no hay un átomo de germanio (Ge) en el compuesto o complejo de la invención.

Preferiblemente, no hay enlaces O-O, S-S, o O-S, excepto los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo metal-ligando de fórmula (I). Más preferiblemente, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S, ni O-S, distintos de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo metal-ligando de fórmula (I).

El término "saturado" significa que carece de enlaces doble carbono-carbono, enlaces triple carbono-carbono, y (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces doble carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R^S, uno o más enlaces dobles y/o triples pueden estar presentes opcionalmente o no en los sustituyentes R^S. El término "insaturado" significa que contiene uno o más enlaces doble carbono-carbono, enlaces triple carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces doble carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, y carbono-silicio, sin incluir ninguno de estos enlaces doble que pueden estar presentes en los sustituyentes Rs, si los hay, o en los anillos (hetero)aromáticos, si los hay.

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 cogen juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en general, neutro. En algunas realizaciones, cada X es independientemente el ligando monodentado. En una realización, cuando hay 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 independientemente hidruro, carbanión de hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), carbanión de heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, sulfato, HC(O)O⁻, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-C(O)O⁻, HC(O)N(H)⁻, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-C(O)N(H)⁻, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-C(O)N(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))⁻, R^KR^LB⁻, R^KR^LN⁻, R^KO⁻, R^KS⁻, R^KR^LP⁻, o R^MR^KR^LSi⁻; en donde cada R^K, R^L, y R^M es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), o R^K y R^L se cogen juntos para formar un hidrocarbilenio de (C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilenio de (C₁-C₄₀), y R^M es como se define anteriormente.

En algunas realizaciones, al menos un ligando monodentado de X es independientemente el ligando neutro. En una realización, el ligando neutro es un grupo base de Lewis neutro que es R^XNR^KR^L, R^KOR^L, R^KSR^L, o R^XPR^KR^L, en donde cada R^X es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), [hidrocarbilo de (C₁-C₁₀)]₃Si, [hidrocarbilo de (C₁-C₁₀)]₃Si hidrocarbilo de (C₁-C₁₀) o heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), y cada R^K y R^L es independientemente como se define anteriormente.

En algunas realizaciones, cada X es un ligando monodentado que es independientemente un átomo de halógeno, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) no sustituido, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) no sustituido-C(O)O⁻, o R^KR^LN⁻ en donde cada uno de R^K y R^L es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) no sustituido. En algunas realizaciones, cada ligando monodentado X es un átomo de cloro, hidrocarbilo de (C₁-C₁₀) (por ejemplo, alquilo de (C₁-C₆) o bencilo), hidrocarbilo de (C₁-C₁₀) no sustituido-C(O)O⁻, o R^KR^LN⁻ en donde cada uno de R^K y R^L es independientemente es un hidrocarbilo de (C₁-C₁₀) no sustituido.

En algunas realizaciones, hay al menos dos X y los dos X se cogen 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 independientemente H, alquilo de (C₁-C₆) no sustituido, fenilo, o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando mono(base de Lewis)-monoaniónico. El ligando mono(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 independientemente H, alquilo de (C₁-C₆) 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, ⁻O₂CC(O)O⁻), dicarbanión de hidrocarbilenio de (C₂-C₄₀), dicarbanión de heterohidrocarbilenio de (C₁-C₄₀), fosfato, o sulfato.

Como se mencionó anteriormente, el número y la carga (neutra, monoaniónica, dianiónica) de X se seleccionan dependiendo del estado de oxidación formal de M, de manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro.

En algunas realizaciones, cada X es el mismo, en donde 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 son independientemente ligandos monodentados monoaniónicos y un tercer X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones, n es 2 en dos X y se cogen 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 hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀), o P hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀) En algunas realizaciones, cada Z es diferente. En algunas realizaciones, un Z es O y un Z es NCH₃. En algunas realizaciones, un Z es O y un Z es S. En algunas realizaciones, un Z es S y un Z es N hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀) (por ejemplo, NCH₃). En algunas realizaciones, cada Z es la misma. En algunas realizaciones, cada Z es O. En algunas realizaciones, cada Z es S. En algunas realizaciones, cada Z es N hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀) (por ejemplo, NCH₃). En algunas realizaciones, al menos una, y en algunas realizaciones, cada Z es P hidroxycarbilo de (C₁-C₄₀) (por ejemplo, PCH₃).

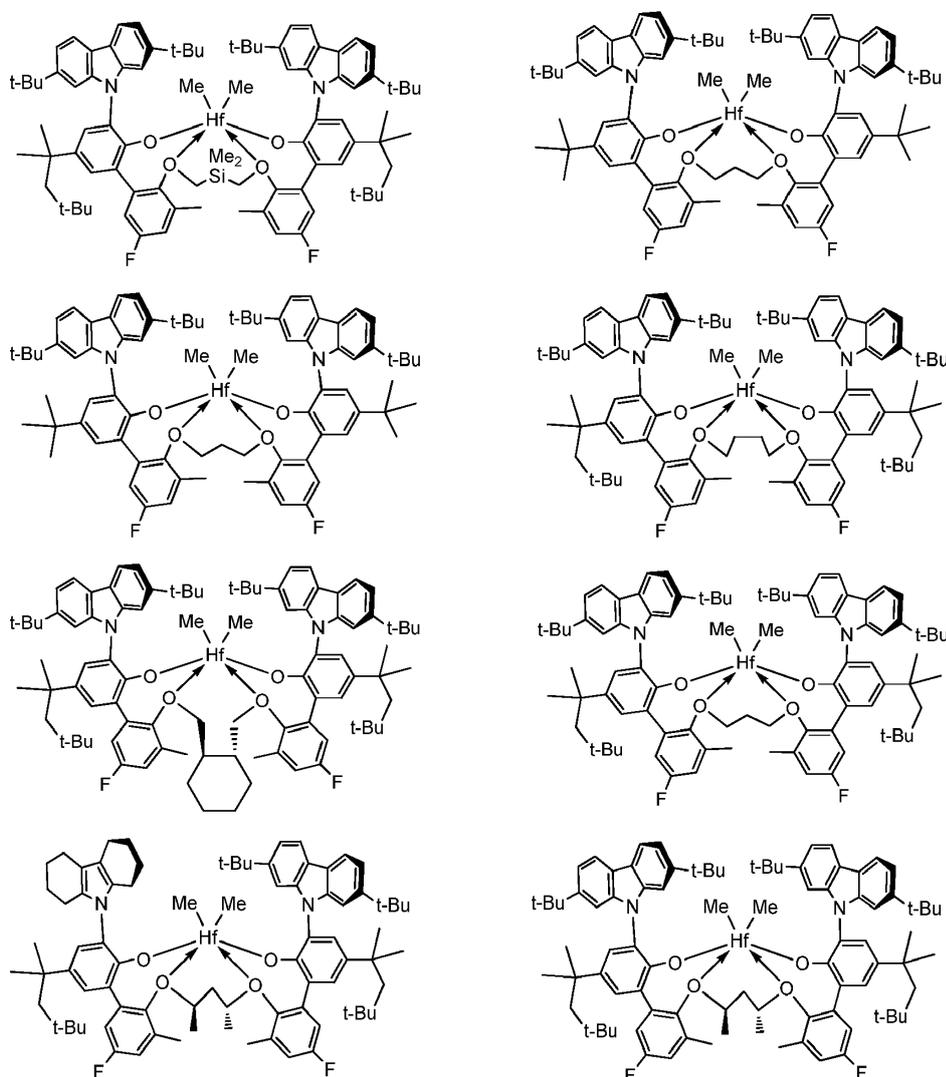
L es hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo (de 3 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H), en donde el hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a la que L está unido) y el heterohidrocarbilenilo (de 3 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (de 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), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), en donde cada R^C es independientemente hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀), cada R^P es hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidroxycarbilo de (C₁-C₃₀) o está ausente. En algunas realizaciones L es el hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀). Preferiblemente, la porción mencionada anteriormente que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono del hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) de L comprende una cadena principal de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente una cadena principal de 3 carbonos a 4 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) a la que L está unido. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal enlazadora de 3 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂-; -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-; -CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)-; -CH₂C(CH₃)₂CH₂-; 1,3-ciclopentano-diilo; o 1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal enlazadora de 4 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂-; -CH₂C(CH₃)₂C(CH₃)₂CH₂-; 1,2-bis(metilen)ciclohexano; o 2,3-bis(metilen)-biciclo[2.2.2]octano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal enlazadora de 5 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o 1,3-bis(metilen)ciclohexano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal enlazadora de 6 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o 1,2-bis(metilen)ciclohexano).

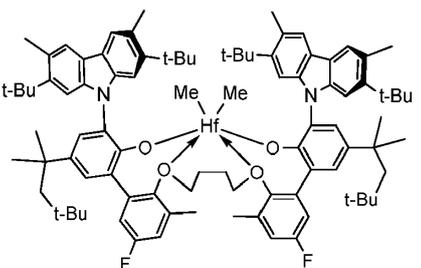
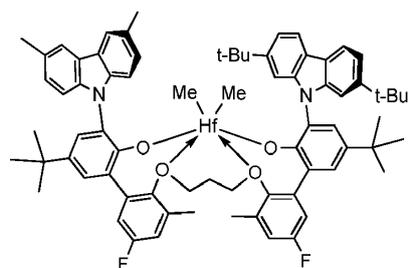
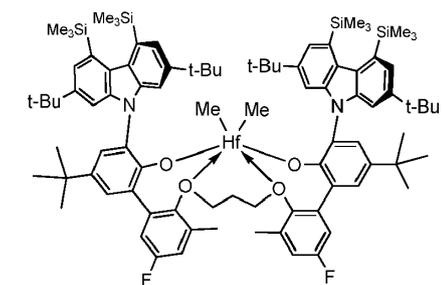
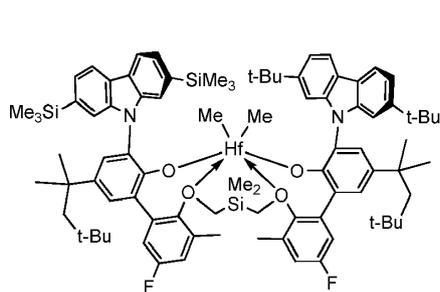
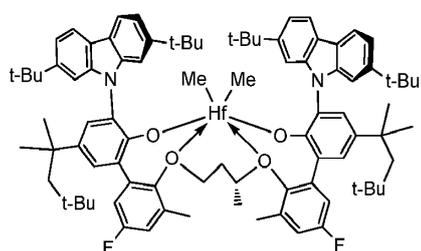
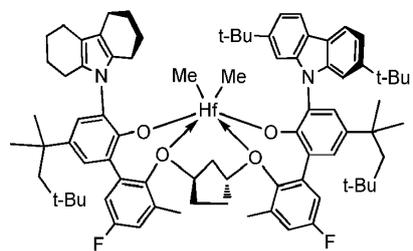
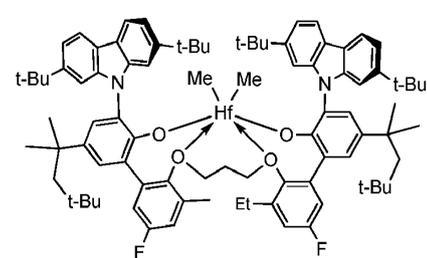
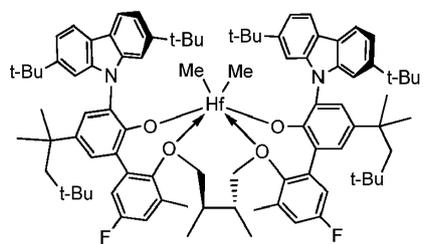
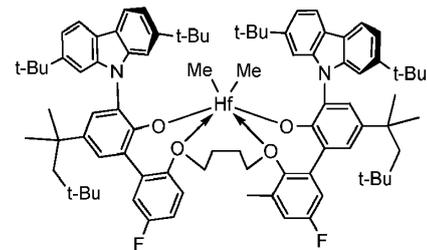
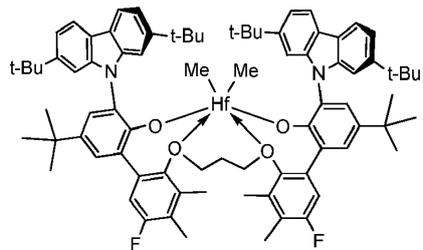
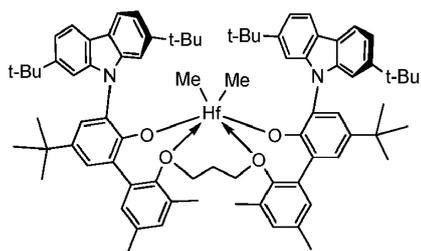
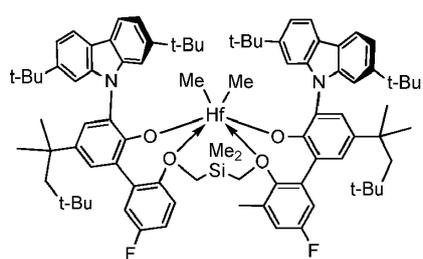
En algunas realizaciones, L es el hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) y el hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) de L es un hidrocarbilenilo de (C₃-C₁₂), y más preferiblemente hidrocarbilenilo de (C₃-C₈). En algunas realizaciones, el hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) es un alquileno (C₃-C₄₀) no sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) es un alquileno de (C₃-C₄₀) sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilenilo de (C₃-C₄₀) es un cicloalquileno de (C₃-C₄₀) no sustituido o un cicloalquileno de (C₃-C₄₀) sustituido, en donde cada sustituyente independientemente es R^S, en donde preferiblemente el R^S es independientemente alquilo de (C₁-C₄).

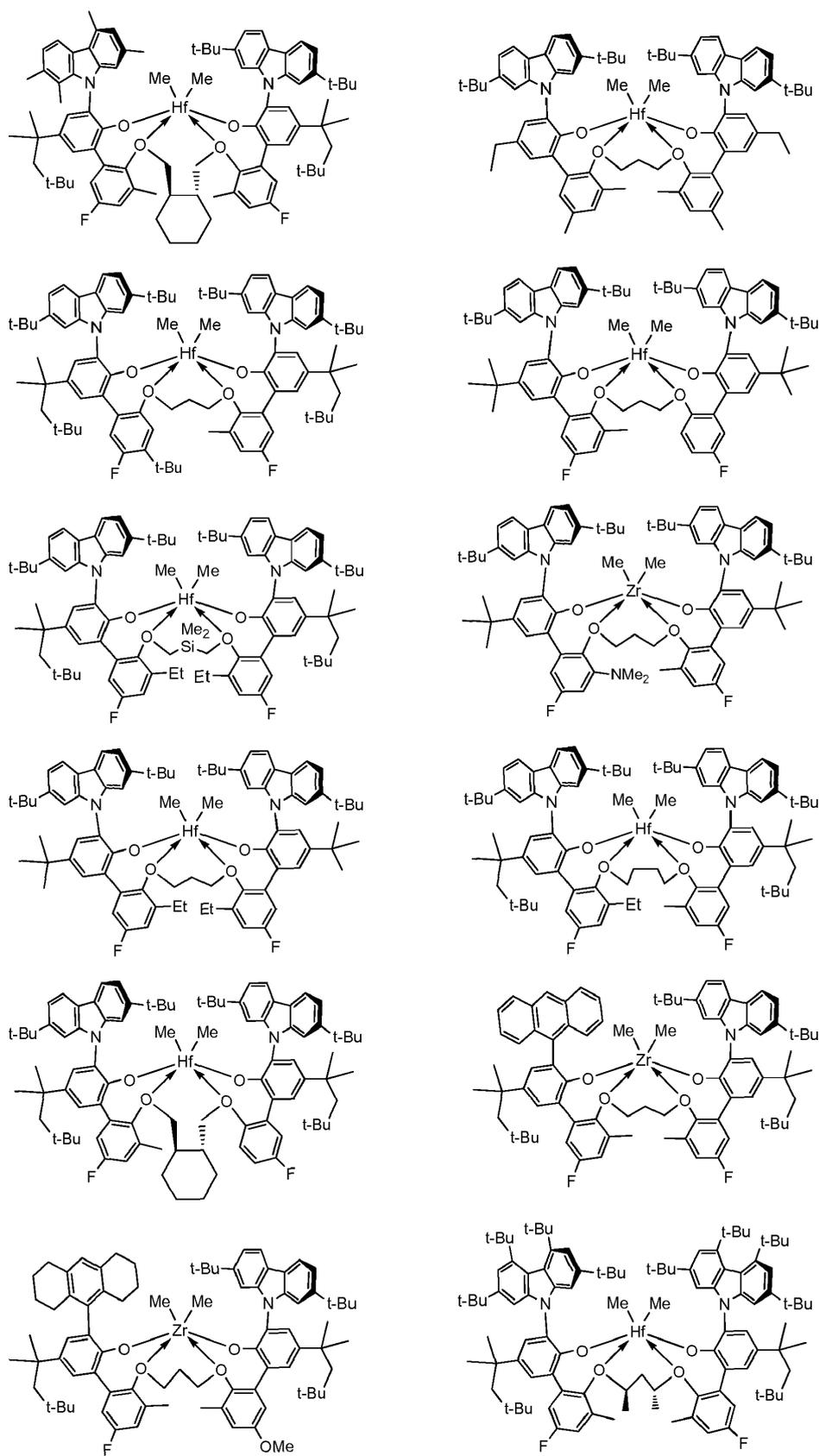
En algunas realizaciones, L es el alquileno de (C₃-C₄₀) no sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es un alquileno de (C₃-C₄₀) no sustituido acíclico, y aún más preferiblemente el alquileno de (C₃-C₄₀) no sustituido acíclico es, -CH₂CH₂CH₂-, cis-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-, trans-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂-, -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(metilen)ciclopentano, cis-1,2-bis(metilen)ciclopentano, trans-1,2-bis(metilen)ciclohexano, o cis-1,2-bis(metilen)ciclohexano. En algunas realizaciones, el alquileno de (C₁-C₄₀) sustituido con alquileno de (C₁-C₄₀) es exo-2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano o exo-2,3-bis(metilen)-7,7-dimetilbiciclo[2.2.1]heptano. En algunas realizaciones, L es el cicloalquileno de (C₃-C₄₀) no sustituido, y en otras realizaciones, L es cis-1,3-ciclopentano-diilo o cis-1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones, L es el cicloalquileno de (C₃-C₄₀) sustituido, y más preferiblemente L es un cicloalquileno de (C₃-C₄₀) sustituido con alquileno de (C₁-C₄₀), y en algunas otras realizaciones, L es el cicloalquileno de (C₃-C₄₀) sustituido con alquileno de (C₁-C₄₀) que es exo-biciclo[2.2.2]octan-2,3-diilol.

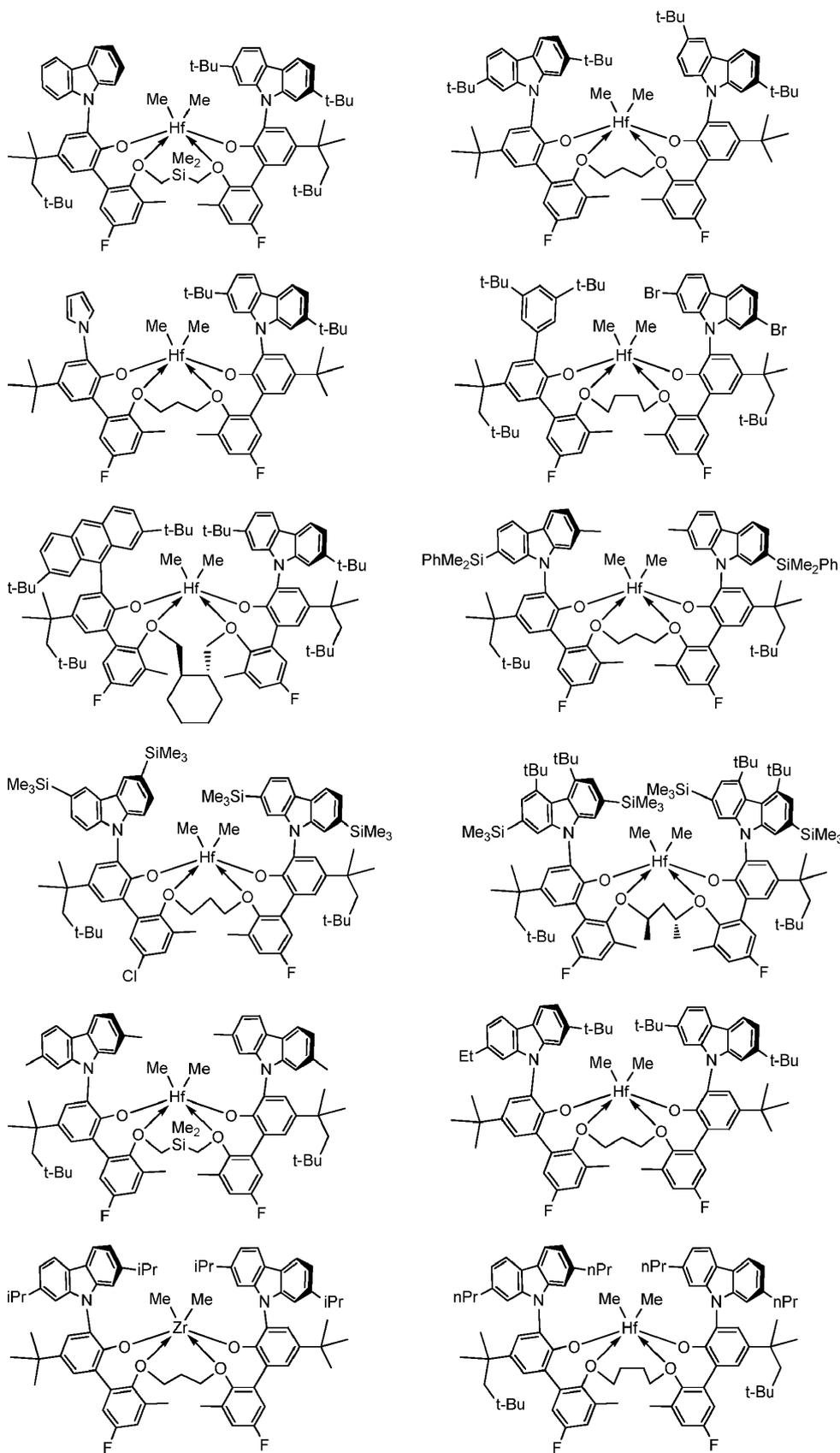
En algunas realizaciones, L es el heterohidrocarbilenilo de (3 a 40 átomos). En algunas realizaciones, la porción mencionada anteriormente que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos a 6 átomos del heterohidrocarbilenilo de (3 a 40 átomos) de L comprende una cadena de 3 átomos a 5 átomos, y en algunas otras realizaciones una cadena principal enlazadora de 3 átomos a 4 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I) a la que L está unido. En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH(OCH₃)-, -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, o -CH₂Ge(CH₃)₂CH₂-). El "-CH₂Si(CH₃)₂CH₂-" se puede referir en la presente invención como un 1,3-diradical del 2,2-dimetil-2-silapropano. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal enlazadora de 4 átomos (por ejemplo, L es -CH₂CH₂OCH₂- o -CH₂P(CH₃)CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal enlazadora de 5 átomos (por ejemplo, L es -CH₂CH₂OCH₂CH₂- o -CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal enlazadora de 6 átomos (por

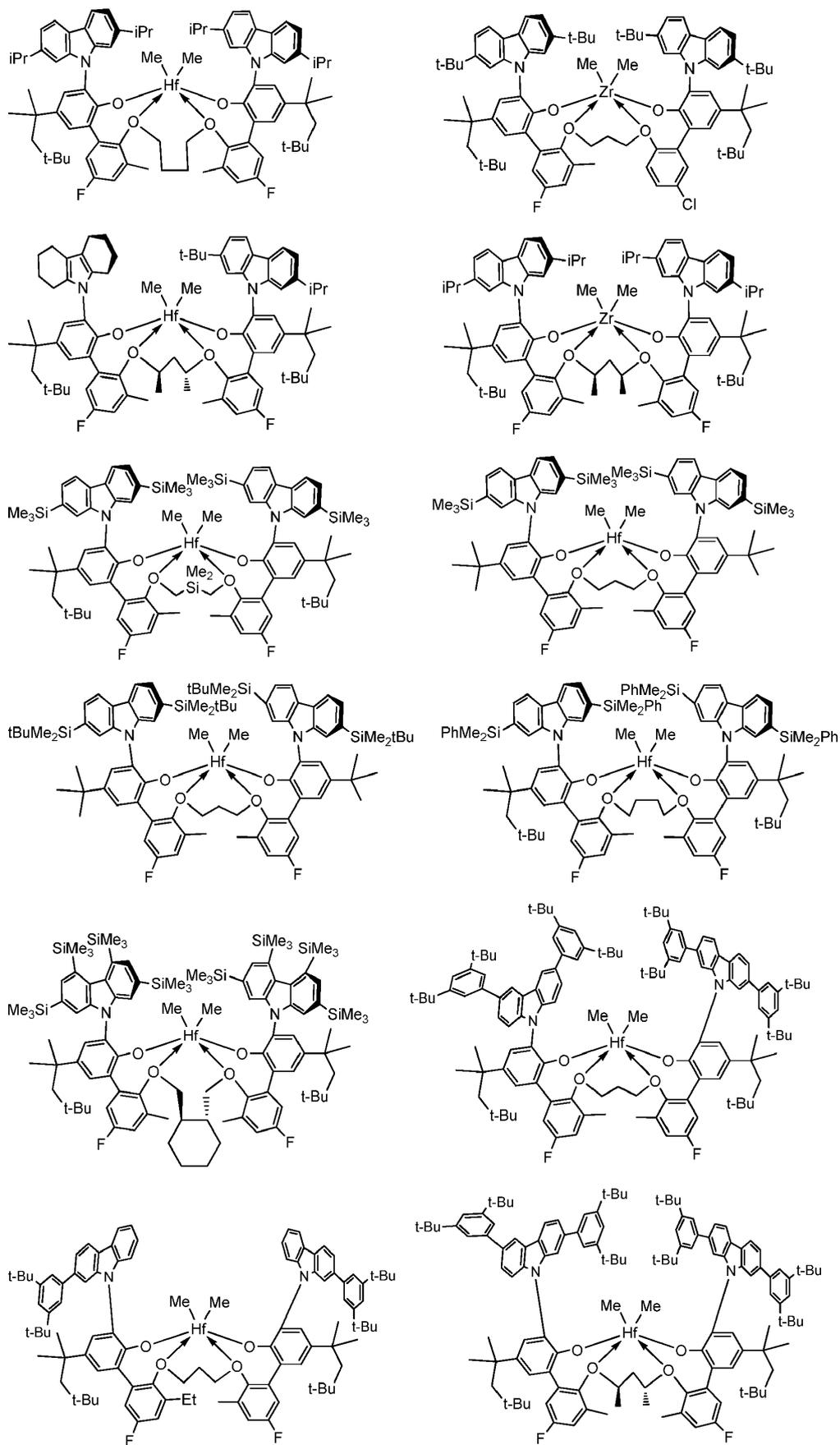
- ejemplo, L es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. En algunas realizaciones, cada uno de los 3 a 6 átomos de la cadena principal enlazadora de 3 átomos a 6 átomos es un átomo de carbono. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el $\text{C}(\text{R}^{\text{C}})_2$. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el O. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$. En algunas realizaciones, no hay enlaces O-O, S-S, o O-S, distintos de los enlaces O-S en el grupo funcional dirradical $\text{S}(\text{O})$ o $\text{S}(\text{O})_2$, en $-\text{Z-L-Z}-$. En algunas otras realizaciones, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S, o O-S, distintos de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical $\text{S}(\text{O})$ o $\text{S}(\text{O})_2$, en $-\text{Z-L-Z}-$. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenlo de (3 a 40 átomos) es heterohidrocarbilenlo de (3 a 11 átomos, excluyendo al H) , y en algunas otras realizaciones heterohidrocarbilenlo de (3 a 7 átomos). En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenlo de (3 a 7 átomos) de L es $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; o $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenlo de (C_1 - C_7) de L es $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{isopropil})_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{tetrametileno})\text{CH}_2-$, o $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{pentametileno})\text{CH}_2-$. El $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{tertametileno})\text{CH}_2-$ se denomina 1-silaciclopentan-1,1-dimetileno. El $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{pentametileno})\text{CH}_2-$ se denomina 1-silaciclohexan-1,1-dimetileno.
- 15 En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de una cualquiera de las siguientes fórmulas:

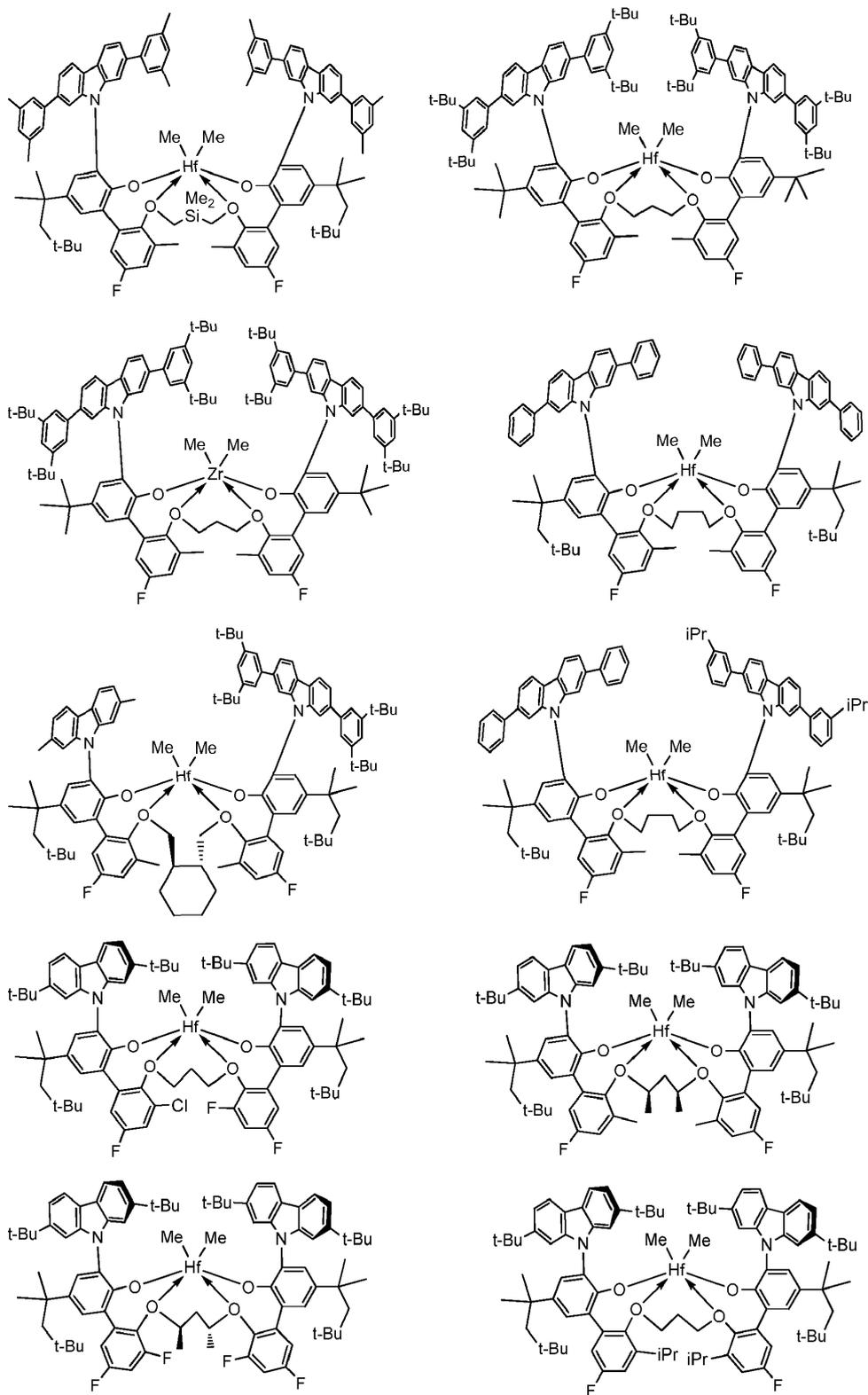


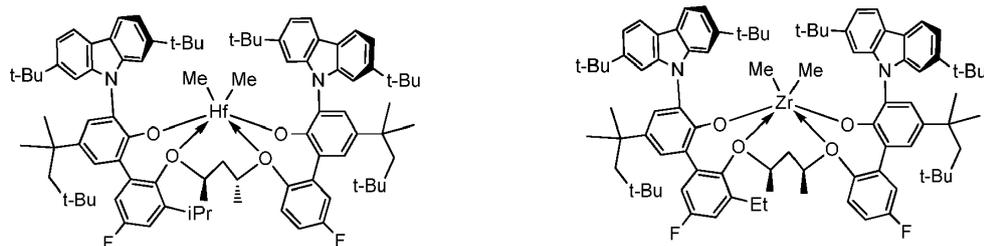






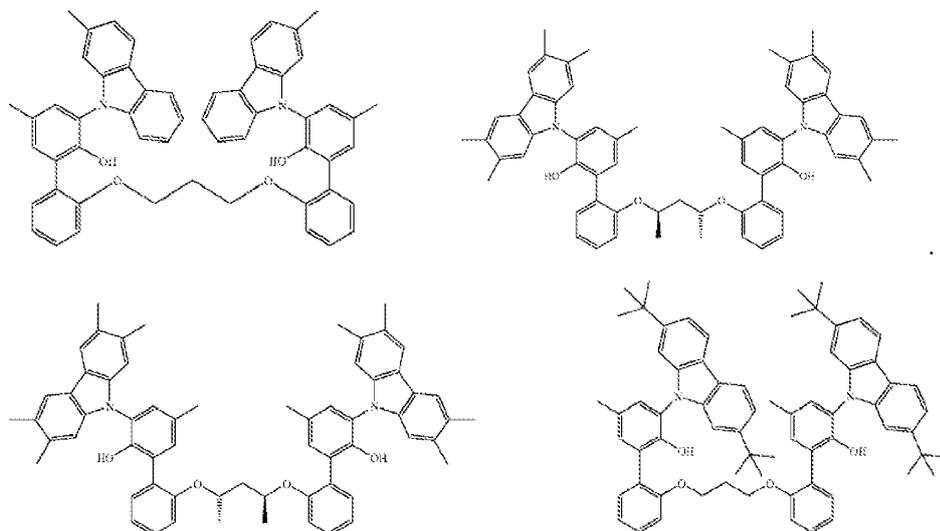






En una realización, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de uno cualquiera de los complejos de metal-ligando como los descritos anteriormente con la condición de que tal complejo metal-ligando de fórmula (I) excluya uno o más complejos de metal-ligando que contienen una cualquiera de las siguientes estructuras de ligando:

5



Componente de Co-catalizador

El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) se vuelve catalíticamente activo poniéndolo en contacto, o combinándolo con el co-catalizador de activación, o usando una técnica de activación tal como las que se conocen en la técnica para usar con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Co-catalizadores de activación adecuados para su uso en la presente invención incluyen alquilo de aluminio; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no polímeros, no coordinantes, formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los co-catalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquilo de aluminio" significa un dihidruro de monoalquilo de aluminio o dihaluro de monoalquilo de aluminio, un hidruro de dialquilo de aluminio o haluro de dialquilo de aluminio, o un trialquilo de aluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, en el Número de Patente de los Estados Unidos (USPN, por sus siglas en inglés) de Número US 6.103.657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metil alumoxano, metil alumoxano modificado con triisobutil aluminio, e isobutil alumoxano.

Co-catalizadores de activación de ácido Lewis ejemplares son compuestos de metal del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describen en la presente invención. En algunas realizaciones, los compuestos de metal del Grupo 13 ejemplares son compuestos de tri(hidrocarbilo) sustituido con aluminio o compuestos de boro-tri(hidrocarbilo). En algunas otras realizaciones, los compuestos de metal del Grupo 13 ejemplares son compuestos de aluminio-tri(hidrocarbilo) sustituido o compuestos de tri(hidrocarbilo)-boro son compuestos de tri(alquilo de (C₁-C₁₀)) de aluminio o compuestos de tri(arilo de (C₆-C₁₈)) de boro y sus derivados halogenados (incluyendo los perhalogenados). En algunas otras realizaciones, los compuestos de metal del Grupo 13 ejemplares son tris(fenil-fluoro sustituido) boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil) borano. En algunas realizaciones, el co-catalizador de activación es un tris(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)) borato (por ejemplo, tritil tetrafluoro borato) o un tetra(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)) borano de tri(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)) amonio (por ejemplo, tertraquis(pentafluorofenil) borano de bis(octadecil) metilamonio). Como se usa en la presente invención, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))N(H)₃⁺, en donde cada hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) puede ser igual o diferente.

35

Combinaciones ejemplares de co-catalizadores de activación de ácido de Lewis neutro incluyen mezclas que

comprenden una combinación de un tri(alquilo de (C₁-C₁₀)) de aluminio y un compuesto de tri(arilo de (C₆-C₁₈)) de boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil) borano. Otras realizaciones ejemplares son combinaciones de tales mezclas de ácidos Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un sólo ácido Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil) borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las relaciones de las realizaciones ejemplares de los números de moles del (complejo metal-ligando):(tris(pentafluorofenil borano):(alumoxano) [por ejemplo, (complejo de metal del grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenil borano):(alumoxano))] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones ejemplares son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Muchos co-catalizadores de activación y técnicas de activación se han mostrado previamente con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en los siguientes USPN (por sus siglas en inglés): US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.696.379; y US 7.163.907. Ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en el Documento de Patente de los EE. UU de Número US 5.296.433. Ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en los Documentos de Patente de los EE. UU de Números US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el Documento de Patente de los EEUU de Número US 5.321.106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.350.723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.625.087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil) borano se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte del Documento de Patente de los EE. UU de Número US 6.515.155 B1, comenzando en la columna 50, línea 39, y extendiéndose hasta la columna 56, línea 55.

En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) se puede activar para formar una composición catalizadora activa mediante la combinación con uno o más cocatalizadores, tal como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminoxano, además de compuestos formadores de iones, inertes, compatibles, y no coordinantes. Cocatalizadores adecuados ejemplares incluyen, pero no se limitan a, metil aluminoxano modificado (MMAO, por sus siglas en inglés), bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tertraquis(pentafluoro-fenil) borato(1-) amina (RIBS-2), trietilo de aluminio (TEA, por sus siglas en inglés), y cualesquiera combinaciones de los mismos.

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

La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles de uno o más de los co-catalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5.000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1.000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un único alumoxano como el co-catalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplean es al menos 100 veces el número de moles del complejo metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa sólo tris(pentafluorofenil) borano como el co-catalizador de activación, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil) borano que se emplean al número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) es de 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 co-catalizadores de activación restantes generalmente se emplean en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos metal-ligante de fórmula (I).

Propiedades del sistema del catalizador

La composición del catalizador de la invención que comprende el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores, como se describe en la presente invención, tiene una relación de reactividad r_1 , como se define adicionalmente a continuación, en el intervalo de mayor de 100; por ejemplo, mayor de 150, o mayor de 200.

Se cree que las interacciones estéricas para los catalizadores de la invención dan como resultado la polimerización del etileno de forma más selectiva que la de la alfa-olefina estéricamente más grande (u otro comonomero de olefina más grande) durante el proceso de la invención (es decir, el catalizador de la invención polimeriza preferentemente etileno en presencia de la alfa-olefina). De nuevo, sin estar soportado por teoría alguna, se cree que tales interacciones estéricas hacen que el catalizador de la invención preparado con o a partir del complejo metal-ligando de fórmula (I) adopte una conformación que permite al etileno acceder a M de una forma sustancialmente más fácil, o adoptar una conformación reactiva más fácilmente, o ambas de modo que el catalizador de la invención permite que también lo haga la alfa-olefina. La diferencia resultante en las velocidades de polimerización (es decir, la selectividad) entre el etileno y la alfa-olefina con el catalizador de la invención en el proceso de la invención se

puede caracterizar por la relación de reactividad r_1 .

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



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

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

La fracción molar del comonómero ($i=2$) en el medio de reacción se define mediante la ecuación:

10
$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (C)$$

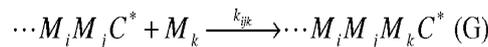
Una ecuación simplificada para la composición del comonómero se puede derivar como se describe en George Odian, *Principles of Polymerization*, Segunda Edición, John Wiley and Sons, 1.970, como sigue:

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

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

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

20 Alternativamente, en el modelo de la penúltima copolimerización, las identidades de los dos últimos monómeros insertados en la cadena del polímero en crecimiento dictan la velocidad de inserción del monómero posterior. Las reacciones de polimerización son de la forma



y las ecuaciones de velocidad individuales son:

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

El contenido del comonómero se puede calcular (de nuevo como se describe en George Odian, Supra.) como:

25
$$\frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (I)$$

donde X se define como:

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

y las relaciones de reactividad se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}} \quad r'_1 = \frac{k_{211}}{k_{212}} \quad (K)$$

$$r_2 = \frac{k_{222}}{k_{221}} \quad r'_2 = \frac{k_{122}}{k_{121}}$$

30 Para este modelo, además la composición del polímero es una función solamente de las relaciones de reactividad dependientes de la temperatura y de la fracción molar del comonómero en el reactor. Lo mismo también es cierto

cuando puede ocurrir la inserción inversa del comonomero o monómero o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

Las relaciones de reactividad para el uso en los modelos anteriores se pueden predecir usando técnicas teóricas bien conocidas o derivadas empíricamente a partir de datos reales de polimerización. Técnicas teóricas adecuadas se describen, por ejemplo, en B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Tercera Edición, Prentice-Hall, 1.999 y en la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave (RKS), *Chemical Engineering Science*, 1.972, páginas 1.197-1.203. Se pueden usar programas informáticos disponibles comercialmente para ayudar a obtener las relaciones de reactividad a partir de los datos obtenidos experimentalmente. Un ejemplo de dicho programa informático es *Aspen Plus* de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 EE.UU.

10 Por consiguiente, el proceso para producir polímeros a base de etileno según la presente invención proporciona selectivamente el polietileno rico (por ejemplo, un polietileno de alta densidad) o un segmento de polietileno rico del copolímero de poli(etileno alfa-olefina) en presencia de la alfa-olefina, que por lo tanto está sustancialmente sin polimerizar. El proceso para producir polímeros a base de etileno emplea condiciones de polimerización de olefinas. En algunas realizaciones, las condiciones de polimerización de olefinas producen independientemente un catalizador *in situ* que se forma por reacción del procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I), y uno o más cocatalizadores en presencia de uno o más otros ingredientes. Tales otros ingredientes incluyen, pero no se limitan a, (i) monómeros de olefina; (ii) otro complejo metal-ligando de fórmula (I); (iii) uno o más de los sistemas de catalizador; (iv) uno o más agentes transportadores de cadena; (v) uno o más estabilizadores de catalizador; (vi) uno o más disolventes; y (vii) una mezcla de cualesquiera dos o más de los mismos.

20 Un catalizador de la invención particularmente preferido es uno que puede lograr una alta selectividad para polimerizar etileno en presencia de la alfa-olefina de (C₃-C₄₀) en el proceso para producir un polímero a base de etileno, en donde la alta selectividad se caracteriza por la relación de reactividad r_1 descrita anteriormente. Preferiblemente para el proceso de la invención, la relación de reactividad r_1 es mayor de 50, más preferiblemente mayor de 100, aún más preferiblemente mayor de 150, aún más preferiblemente mayor de 200. Cuando la relación de reactividad r_1 para el proceso de la invención se aproxima al infinito, la incorporación de la alfa-olefina en (o sobre) el rico polietileno producido de ese modo se aproxima al 0 por ciento en moles (% en moles).

25 La composición del catalizador de la invención que comprende el procatalizador y uno o más cocatalizadores, como se describe en la presente invención, tiene una eficacia catalítica en el intervalo de desde más de 1.000.000 g de polímero por gramo de centro de metal activo; por ejemplo, de más de 2.000.000 g de polímero por gramo de centro de metal activo. La eficiencia catalítica se mide en términos de la cantidad de polímero producido en relación con la cantidad de catalizador usado en el proceso de polimerización en disolución, en donde la temperatura de polimerización es al menos 130°C, por ejemplo en el intervalo de 170 a 195°C, y la concentración de etileno es mayor de 5 g/l, por ejemplo, mayor de 6 g/l, y en donde la conversión del etileno es mayor del 70 por ciento, por ejemplo, mayor del 80 por ciento, o alternativamente, mayor del 90 por ciento.

35 **Proceso para producir el procatalizador**

En algunas realizaciones, los ligandos de la invención se pueden preparar usando procedimientos conocidos. Específicamente, los ligandos de la invención se pueden preparar usando una variedad de rutas sintéticas, que dependen de la variación deseada en el ligando. En general, se preparan componentes que luego se vinculan entre sí con un grupo puente. Las variaciones en los sustituyentes del grupo R se pueden introducir en la síntesis de los componentes.

Se pueden introducir variaciones en el puente con la síntesis del grupo puente. Los ligandos específicos dentro del alcance de esta invención se pueden preparar según los esquemas generales que se muestran a continuación, donde primero se preparan los componentes y luego se acoplan entre sí. Hay varias formas diferentes de usar estos componentes. En una realización, generalmente, cada uno de los anillos fenilo opcionalmente sustituidos se prepara como un componente separado. Los fenilos opcionales sustituidos deseados se combinan luego en componentes bifenilo, que luego se unen entre sí. En otra realización, los componentes fenilo opcionalmente sustituidos se unen entre sí, y luego se añaden los componentes fenilo opcionalmente sustituidos adicionales para formar las estructuras bi-arilo unidas. Los materiales de partida o reactivos usados están generalmente disponibles comercialmente, o se preparan a través de medios de síntesis rutinarios.

50 En los esquemas mostrados a continuación, el término ligando se refiere al precursor orgánico del pro-catalizador. El pro-catalizador se deriva de una reacción del ligando con un precursor metálico adecuado (titanio, circonio, o hafnio).

Los sustituyentes orgánicos comunes se han abreviado como en el siguiente sistema de claves:

Me = metilo

Et = etilo

55 Ph = fenilo

t-Bu = butilo terciario

i-Pr = isopropilo

n-Bu = butilo

Me₂Si = dimetilsililo

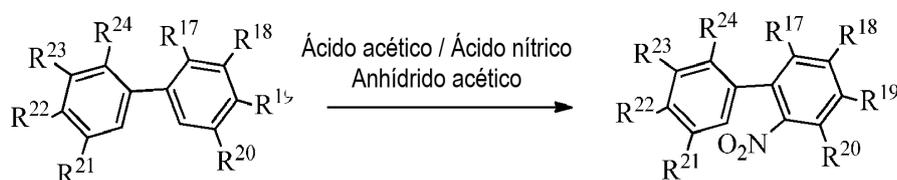
5 Me₃Si = trimetilsililo

Me₂PhSi = dimetilfenilsililo

DME = dimetoxietano

THF = tetrahidrofurano

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



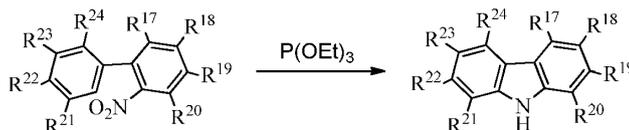
10

Al 1,1'-bifenilo sustituido deseado, (aproximadamente 56 mmol) se le añade anhídrido acético (aproximadamente 300 ml) en un matraz que está sumergido en un baño de agua a temperatura ambiente. A la suspensión se le 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 a través de un embudo de adición con ecualizador de presión. Luego, la mezcla se deja agitar hasta que se completa la reacción, como se indica mediante el monitoreo por cromatografía de gases/espectroscopía de masas (GC/MS, por sus siglas en inglés). Luego se añade la mezcla a aproximadamente 2,5 l de agua con hielo y se agita durante 1-2 horas. El precipitado se recoge por filtración al vacío y se lava con dos porciones de aproximadamente 100 ml de agua con hielo. Este material en bruto se disuelve en aproximadamente 250 ml de cloruro de metileno, y se lavó con agua (aproximadamente 250 ml) y luego con NaOH acuoso 1 M (aproximadamente 250 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra a alto vacío. El material en bruto se purifica luego por cromatografía por desorción súbita.

15

20

2. Preparación del 9H-carbazol sustituido



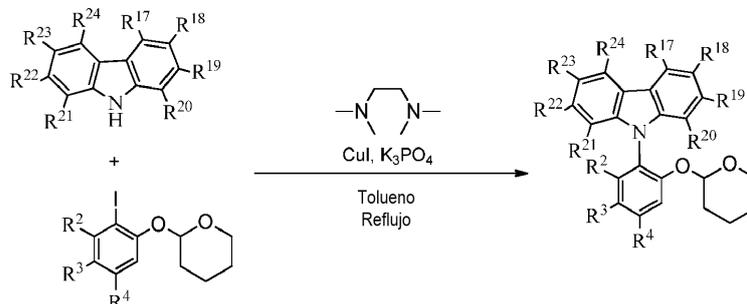
25

Al 2-nitro-1,1'-bifenilo sustituido deseado (aproximadamente 25 mmol) en una caja de guantes se le añade trietilfosfito (aproximadamente 31,0 ml, 180 mmol). La mezcla se retira de la caja de guantes y se lleva a la campana, se coloca bajo una atmósfera de nitrógeno y se calienta a reflujo suave (aproximadamente 175°C de temperatura de la manta calefactora) mientras se monitorea el progreso de la reacción por GC/MS (por sus siglas en inglés). Una vez que se determina que la reacción está completa, se enfría, y se retira el condensador de la reacción, y se separa el trietilfosfito por destilación al vacío con una columna de recorrido corto a aproximadamente 75°C (temperatura de la manta calefactora) hasta que quedan unos pocos ml de líquido. Luego, el matraz se calienta adicionalmente a aproximadamente 125°C hasta que no se produce una destilación adicional. Luego, el residuo se deja enfriar a temperatura ambiente, luego se diluye y se lava con aproximadamente 100 ml de metanol:agua con hielo 1:1, y se filtra. El precipitado se aísla por filtración al vacío, y el residuo que queda en el matraz de reacción se disuelve en aproximadamente 300 ml de cloruro de metileno, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra para dar el material en bruto. Este material en bruto luego se purifica por cromatografía por desorción súbita.

30

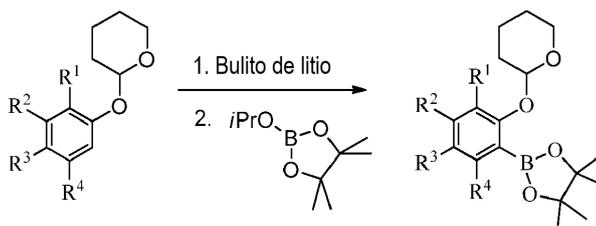
35

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



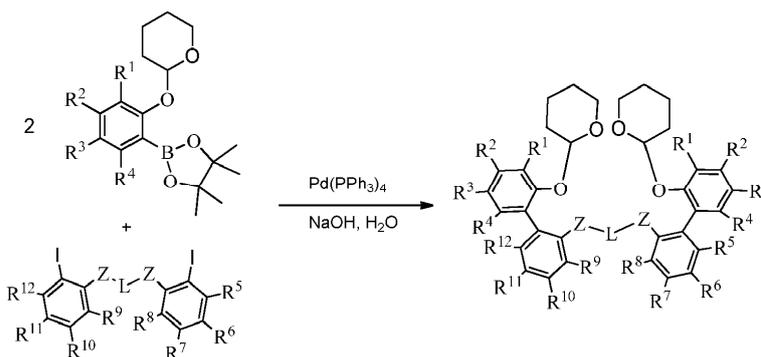
5 A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml en una caja de guantes se le añade el 2-(2-iodofenoxy)tetrahidro-2H-piran sustituido deseado (aproximadamente 52 mmol), el carbazol sustituido deseado (aproximadamente 29 mmol), K₃PO₄ (aproximadamente 23,40 g, 110,24 mmol), CuI anhidro (aproximadamente 0,22 g, 1,16 mmol), tolueno seco (aproximadamente 85 ml) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (aproximadamente 0,45 ml, 4,18 mmol). El matraz se saca de la caja de guantes y se calienta a reflujo. El progreso de la reacción se controla por análisis de GC/MS (por sus siglas en inglés), y en algunos casos se añadió a la mezcla CuI anhidro adicional (aproximadamente 0,2 g, 1,05 mmol) suspendido en tolueno seco (aproximadamente 0,9 ml) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (aproximadamente 0,45 ml, 4,18 mmol), y se continuó calentando a reflujo hasta el momento en que se observó que se había completado la conversión. Después, la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a través de un pequeño tapón de sílice, se lava con tetrahidrofurano y se concentra para dar el producto en bruto. Este material en bruto se puede purificar ya sea por recristalización o por cromatografía por desorción súbita.

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



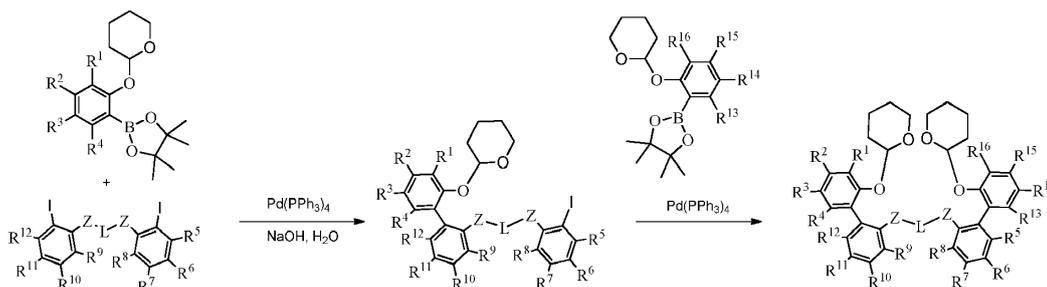
15 A un matraz de fondo redondo de tres bocas secado al horno a aproximadamente 0-10°C bajo atmósfera de N₂ se le añade el deseado 2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenilo (aproximadamente 14 mmol), y tetrahidrofurano seco (aproximadamente 90 ml). Esta disolución se enfrió a 0-10°C (baño de agua con hielo) durante aproximadamente 15 minutos y se le añadió lentamente *n*-butillitio 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). La mezcla se agita durante una hora a aproximadamente 0-10°C antes de dejar que la reacción se caliente a temperatura ambiente, y luego se agita durante aproximadamente 18 horas adicionales. A la mezcla de reacción se le añade bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (aproximadamente 75 ml). La mezcla se extrae con aproximadamente cuatro porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Las fases orgánicas se combinan y se lavan con bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (aproximadamente 200 ml), salmuera (aproximadamente 200 ml), luego se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra para dar el producto en bruto, que se suspende en acetonitrilo (aproximadamente 75 ml) y se deja reposar durante una hora a temperatura ambiente antes de aislar el sólido mediante filtración al vacío. Los sólidos se lavan con una pequeña porción de acetonitrilo frío y se secan a alto vacío para obtener el producto.

30 5a. Preparación del ligando protegido (método 1, reacción de Suzuki doble simultánea).



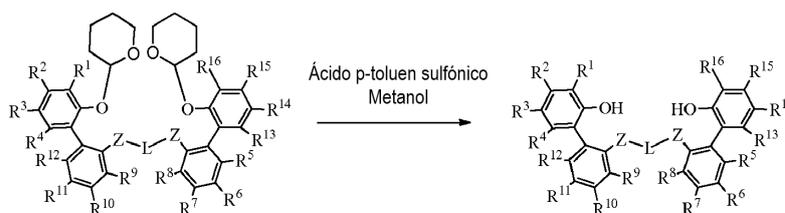
5 A un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de N₂ se le añade el 2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo sustituido deseado (aproximadamente 9,9 mmol), dimetoxietano (aproximadamente 120 ml), una disolución de NaOH (aproximadamente 1,30 g, 32,5 mmol) en agua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

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



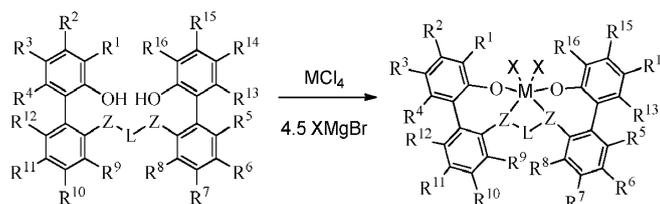
15 A un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de N₂ se le añade el 2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo sustituido deseado (4,7 mmol), dimetoxietano (aproximadamente 120 ml), una disolución de NaOH (aproximadamente 1,30 g, 32,5 mmol) en agua (aproximadamente 35 ml), tetrahidrofurano (aproximadamente 60 ml), y las especies bis-2-yodoarilo unidas deseadas (aproximadamente 4,7 mmol). El sistema se purga con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añade Pd(PPh₃)₄ (aproximadamente 303 mg, 0,26 mmol). La mezcla se calienta a reflujo a aproximadamente 85°C durante aproximadamente 48 horas, momento en el cual 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). La mezcla resultante se calienta de nuevo a reflujo a aproximadamente 85°C durante aproximadamente 48 horas, y luego se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfrido, se forma un precipitado en el matraz de reacción que se aísla mediante filtración al vacío y se seca a alto vacío durante una hora para proporcionar el ligando protegido en bruto. Este ligando protegido se puede usar como tal en el siguiente paso.

25 6. Preparación del ligando



30 Al ligando protegido en bruto se le añade una mezcla de metanol/tetrahidrofurano 1:1 (aproximadamente 200 ml) y aproximadamente 100 mg de ácido *p*-toluensulfónico monohidrato. La disolución se calienta a aproximadamente 60°C durante aproximadamente 8 horas, luego se deja enfriar y se concentra. El residuo se disuelve en cloruro de metileno (aproximadamente 250 ml), se lava con salmuera (aproximadamente 250 ml), se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra a través de una capa de gel de sílice, y luego se concentra. Este material en bruto se purifica por cromatografía por desorción súbita.

7. Ejemplo de preparación del pro-catalizador.



35 El ligando (aproximadamente 0,38 mmol) y MCl₄ (aproximadamente 0,38 mmol) se suspenden en aproximadamente 35 ml de tolueno frío (aproximadamente -30°C). A esta mezcla se le añaden aproximadamente 0,56 ml de disolución

de éter dietílico 3M de XMgBr. Después de 1-24 h de agitación, dependiendo del ligando en particular, se elimina el disolvente a presión reducida. Al residuo se le añade aproximadamente 20 ml de tolueno, seguido de aproximadamente 25 ml de hexano. Luego se filtra la suspensión y se elimina el disolvente a presión reducida para obtener el procatalizador deseado.

5 Polímeros a base de olefinas

Las composiciones de catalizador de la invención que comprenden uno o más procatalizadores que comprenden el complejo metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores se pueden emplear para preparar una variedad de polímeros a base de olefinas que incluyen, pero no se limitan 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.

Polímeros a base de etileno

Los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas, según la presente invención tienen una densidad en el intervalo de 0,860 a 0,973 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,860 a 0,973 g/cm³ se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la densidad puede ser desde 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.

Los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas tienen una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de desde 0,0 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) por 1.000 C.

Los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas según la presente invención tienen una distribución de peso molecular (M_w/M_n) (medido según el método de GPC (por sus siglas en inglés) convencional) en el intervalo de desde mayor de o igual a 2,0. Todos los valores individuales y subintervalos de mayor de o igual a 2 se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de desde 2 a 10; o, como alternativa, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de desde 2 a 5.

Los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas tienen un peso molecular (M_w) en el intervalo de desde igual a o mayor de 20.000 g/mol, por ejemplo, en el intervalo de desde 20.000 a 350.000 g/mol.

Los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas tienen 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 invención y se describen en la presente invención; 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, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 o 150 g/10 minutos, hasta 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 de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, tienen una relación de flujo en estado fundido (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 invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la relación de flujo en estado fundido (I_{10}/I_2) puede ser desde un límite inferior de 5, 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20, o 25 hasta un límite superior de 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20, 25, o 30.

Los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo los copolímeros) de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, tienen una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR, por sus siglas en inglés) en el intervalo de desde igual a o mayor de 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 de la invención, 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 residuos metálicos y/o residuos de óxidos metálicos que permanecen procedentes del sistema de catalizador de la invención por un millón de partes de los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y

opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas. Los residuos metálicos y/o los residuos de óxidos metálicos que permanecen procedentes del sistema de catalizador en los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros como α -olefinas se pueden medir por Fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), que se calibra según los estándares de referencia.

Los polímeros a base de etileno de la invención, tales como interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas, pueden comprender menos del 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de menos del 18 por ciento en peso se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, los polímeros a base de etileno de la invención tales como interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender menos del 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o alternativamente, menos del 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefinas; o alternativamente, del 1 al 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefinas; o alternativamente, del 1 al 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefinas.

Los polímeros a base de etileno de la invención tales como interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender menos del 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de menos del 10 por ciento en moles se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, los polímeros a base de etileno de la invención 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 -olefinas; o alternativamente, de menos del 4 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefinas; o alternativamente, de menos del 3 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefinas; o alternativamente, del 0,5 al 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefinas; o alternativamente, del 0,5 al 3 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefinas.

Los comonómeros de α -olefinas típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefinas pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Comonómeros de α -olefinas ejemplares incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penten. El uno o más comonómeros de α -olefinas se pueden seleccionar, 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.

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

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

Se puede emplear cualquier proceso de polimerización convencional para producir los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas. Tales procesos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en disolución, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de suspensión, y combinaciones de los mismos que usan más de un reactor convencional, por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

Los polímeros a base de etileno de la invención, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas se pueden producir, por ejemplo, mediante un proceso de polimerización en fase de disolución usando más de un reactor de bucle, reactores isotérmicos, y combinaciones de los mismos.

5 En general, el proceso de polimerización en fase de disolución ocurre en más de un reactor bien agitado, tal como en más de un reactor de bucle o en más de un reactor isotermo esférico a una temperatura en el intervalo de desde 120 a 300°C; por ejemplo, de 160 a 190°C, y a presiones en el intervalo de desde 2,1 MPa a 10,5 MPa (300 a 1.500 psi); por ejemplo, de 2,8 MPa a 5,25 MPa (400 a 750 psi). El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de disolución está típicamente en el intervalo de desde 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos.

10 Etileno, uno o más solventes, uno o más sistemas de catalizador, por ejemplo, un sistema de catalizador de la invención, opcionalmente uno o más cocatalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan continuamente a los reactores. Disolventes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Tejas. Luego, se elimina la mezcla resultante del polímero a base de etileno y el disolvente, y se aísla el

15 polímero a base de etileno. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de líquido-vapor, y luego se recicla de nuevo al sistema de polimerización.

En una realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle doble, en donde se polimerizan etileno y

20 opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema de catalizador de la invención, como el descrito en la presente invención, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En una realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle doble, en donde se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema de catalizador de la invención, como se describe en la presente invención, y opcionalmente uno o más otros catalizadores. El sistema de catalizador de la invención, como el descrito en la presente invención, se puede usar en

25 el primer reactor, o en el segundo reactor, opcionalmente en combinación con uno o más otros catalizadores. En una realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle doble, en donde se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema de catalizador de la invención, como el descrito en la presente invención, en ambos reactores.

30

El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) se puede activar 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 Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, espacialmente metil

35 aluminóxano, además de compuestos formadores de iones, inertes, compatibles, y no coordinantes. Cocatalizadores adecuados ejemplares incluyen, pero no se limitan a aluminóxano de metilo modificado (MMAO, por sus siglas en inglés), bis(alquilo de sebo hidrogenado) metilo, tertraquis(pentafluorofenil) borato(1-) amina (RIBS-2), trietilo de aluminio (TEA, por sus siglas en inglés), y cualesquiera combinaciones de los mismos.

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

40

Los polímeros a base de etileno de la invención, 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. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores de UV, y combinaciones de los mismos. Los polímeros a base de etileno de la invención pueden contener cualesquiera cantidades de aditivos. Los polímeros a base de etileno de la invención pueden comprometer del 0 al 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de los polímeros a base de etileno de la invención y del uno o más aditivos. Los polímeros a base de etileno de la invención pueden comprometer además cargas, que pueden incluir, pero no se limitan a, cargas orgánicas o inorgánicas. Tales cargas, por ejemplo, carbonato de calcio, talco, $Mg(OH)_2$, pueden estar presentes en niveles del 0 al 20, basado en el peso de los polímeros a base de etileno de la invención y del uno o más aditivos y/o cargas. Los polímeros a base de etileno de la invención se pueden mezclar adicionalmente con uno o más polímeros para formar una mezcla.

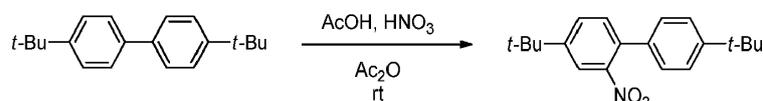
50

55

Ejemplos

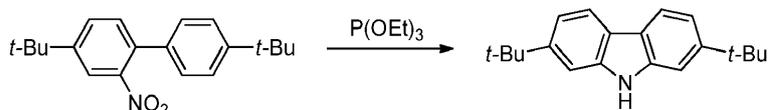
Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. La preparación de los procatalizadores comparativos 2 y 3 se describe en los Documentos de Patente de Números WO 2007136496 y US 2011/0282018, respectivamente, en la medida en que se muestran los procatalizadores comparativos 2 y 3.

60

Realización específica para la síntesis real del catalizador**Preparación del 4,4'-di-*tert*-butil-2-nitro-1,1'-bifenilo.**

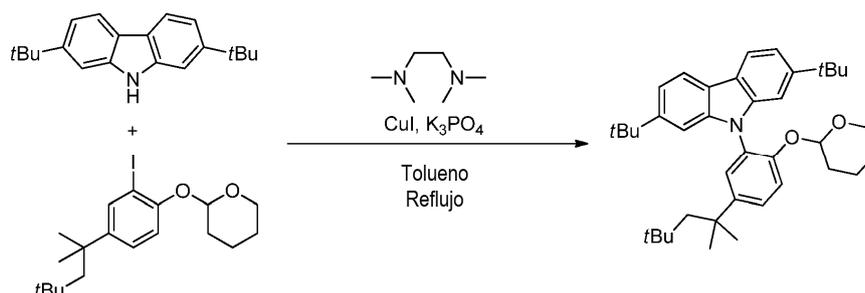
5 Al 4,4'-di-*tert*-butilbifenilo (15,00 g, 56,30 mmol) se le añadió anhídrido acético (300 ml) en un matraz que estaba sumergido en un baño de agua a temperatura ambiente. A la suspensión se le añadió lentamente gota a gota una
mezcla de ácido acético (15 ml, 261,81 mmol) y ácido nítrico fumante (9,0 ml, 191,43 mmol) durante el período de 10
minutos a través de un embudo de adición con ecualizador de presión. El sólido se disolvió y se volvió amarillo. La
mezcla se dejó en agitación durante 30 minutos y se comprobó por GC/MS (por sus siglas en inglés) hasta que
10 mostró la finalización de la reacción. La mezcla se añadió a 2,5 l de agua con hielo y se agitó durante 1 hora y 15
minutos. El precipitado amarillo se recogió por filtración al vacío, y se lavó con dos porciones de 100 ml de agua con
hielo. Este sólido en bruto se disolvió en 250 ml de cloruro de metileno. La disolución se lavó con agua (250 ml) y
NaOH acuoso 1 M (250 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró a
alto vacío para dar un sólido en bruto como un sólido amarillo. El sólido en bruto se disolvió en una cantidad mínima
de cloroformo para su carga en el cartucho de columna. El producto en bruto se purificó por cromatografía por
15 desorción súbita usando una columna P/N 5146135 de 330 g de Grace Reveleris en un instrumento ISCO y
eluyendo con un gradiente de cloroformo al 10-20 % en hexanos para proporcionar 11,04 g (63,0 %) del producto
como un sólido amarillo claro.

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃ + 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). ¹³C{¹H} RMN (126 MHz, CDCl₃ + TMS) δ
20 151,72, 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.

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

25 Al 4,4'-di-*tert*-butil-2-nitro-1,1'-bifenilo (8,00 g, 25,69 mmol) en una caja de guantes se le añadió trietilfosfito (31,0 ml,
179,82 mmol). La mezcla se retiró de la caja de guantes y se llevó a la campana. La mezcla se colocó bajo una
atmósfera de nitrógeno y se calentó a reflujo suave (temperatura de la manta calefactora 175°C) mientras se
monitorizaba el progreso de la reacción por GC/MS (por sus siglas en inglés). Una vez que se determina que la
reacción estaba completa, se enfría, y se retira el condensador de la reacción, y el trietilfosfito se separa por
destilación al vacío con una columna de recorrido corto a 75°C (temperatura de la manta calefactora) hasta que
30 quedan unos pocos ml de líquido. El matraz se calentó adicionalmente a 125°C y no se produjo destilación adicional
(el líquido restante puede ser fosfato de trietilo que hierve muy alto, subproducto esperado). El residuo se dejó
enfriar a temperatura ambiente, luego se diluyó y se lavó con aproximadamente 100 ml de metanol:agua-hielo 1:1 y
se filtró. El precipitado aislado por filtración al vacío y el residuo pegajoso que quedaba en el matraz de reacción se
disolvieron en aproximadamente 300 ml de cloruro de metileno, se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y
se concentró para dar 9,41 g de producto en bruto como un aceite amarillo (aproximadamente producto carbazol al
35 80 %). Este producto en bruto se recogió en cloruro de metileno al 25 % en hexanos y se purificó por cromatografía
por desorción súbita usando la misma concentración de eluyente y una columna de 330 g de Grace Reveleris para
proporcionar 4,70 g (66 %) de compuesto puro como un polvo blanco.

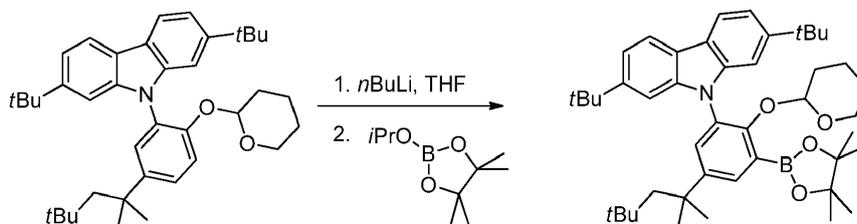
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7,92 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,76 (s, 1H), 7,37 (d, *J* = 1,3 Hz, 2H), 7,26 (dd, *J* = 8,3, 1,6 Hz,
2H), 1,40 (s, 18H). ¹³C{¹H} RMN (126 MHz, C₆D₆) δ 148,93, 140,04, 120,97, 119,48, 117,29, 107,01, 77,25, 77,00,
40 76,75, 35,05, 31,79.

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

A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml en una caja de guantes se le 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), K₃PO₄ (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). El matraz se sacó de la caja de guantes a la campana y se calentó bajo N₂ a 125°C (temperatura de la manta de calentamiento). Después de 24 horas, el análisis de GC (por sus siglas en inglés) muestra una conversión de aproximadamente el 76 %, por lo que 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 agitando a 125°C durante 72 horas adicionales. El análisis de GC después de un total de 96 horas muestra cantidades trazas de carbazol remanente. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró a través de un pequeño tapón de sílice, se lavó con tetrahidrofurano y se concentró para dar 24,47 g de producto bruto en forma de un aceite marrón oscuro. Este producto en bruto se recrystalizó en hexanos calientes (50 ml) para proporcionar 13,48 g (90,9%) del producto en forma de un polvo blanquecino con una pureza del 98,12 % por GC (por sus siglas en inglés).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) 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 (dt, *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 (td, *J* = 10,9, 2,9 Hz, 1H), 3,47 (dt, *J* = 11,2, 4,0 Hz, 1H), 1,76 (ABq, *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). ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃) 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.

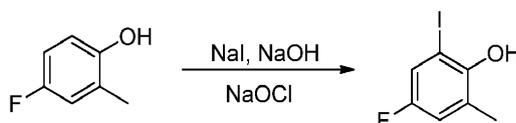
Preparación del 2,7-di-*terc*-butil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol.



A un matraz de fondo redondo de tres bocas secado al horno a 0-10°C bajo atmósfera de N₂ se le añadió 2,7-di-*terc*-butil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol (7,70 g, 13,56 mmol) y tetrahidrofurano seco (90 ml). Esta disolución se enfrió a 0-10°C (baño de agua con hielo) 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). La mezcla se agitó durante una hora a 0-10°C antes de dejar que la reacción se calentara a temperatura ambiente y se agitó durante 18 horas adicionales. A la mezcla de reacción se le añadió bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (aproximadamente 75 ml). La mezcla se extrajo con cuatro porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (200 ml), salmuera (200 ml), luego se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y se concentraron para dar 9,43 g de material en bruto como una espuma dorada. Este producto en bruto se suspendió en acetonitrilo (75 ml) y se dejó reposar durante una hora a temperatura ambiente antes de aislar el sólido por filtración al vacío. Los sólidos se lavaron con una pequeña porción de acetonitrilo frío y se secaron a alto vacío para proporcionar 8,12 g (86,3 %) del producto como un polvo blanco.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 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 (td, *J* = 10,8, 2,8 Hz, 1H), 2,69 (dt, *J* = 10,2, 2,9 Hz, 1H), 1,75 (ABq, *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). ¹³C RMN (101 MHz, cdcl₃) 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 del 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol.

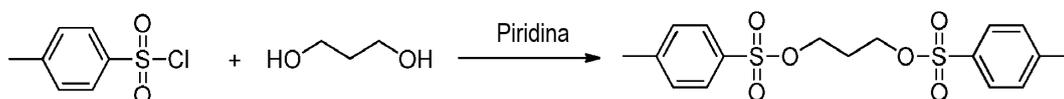


A un matraz de fondo redondo equipado con un embudo de adición bajo atmósfera de N₂ a 0-10°C se le añadieron metanol (150 ml), 4-fluoro-2-metilfenol (10,00 g, 79,28 mmol), NaI (14,29 g, 95,34 mmol), y NaOH (3,92 g, 98,00 mmol). Esta disolución se dejó agitar durante ~15 minutos a 0-10°C antes de añadir NaOCl gota a gota (155 ml lejía comercial al 5 % v/v, 104,11 mmol) durante un período de 2 horas. Una vez completada la adición de la lejía, la reacción se dejó agitar durante una hora adicional a 0-10°C. El análisis por GC (por sus siglas en inglés) mostró una conversión ~50 %, por lo que se añadieron NaI adicional (7,16 g, 47,77 mmol) y lejía (75 ml, 50,38 mmol) (todos de

una vez), y se agitó durante otra hora a 0-10°C. Esta vez, el análisis por GC (por sus siglas en inglés) mostró una conversión completa, por lo tanto, se añadió 50 ml de tiosulfato de sodio acuoso al 10 % en peso a la mezcla de reacción. Luego la mezcla de reacción se acidificó con HCl al 5 %, se extrajo en cloruro de metileno (500 ml), se lavó con 500 ml cada uno de tiosulfato de sodio acuoso al 10 % en peso, agua, luego salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una capa de gel de sílice y luego se concentró para dar un aceite rojo oscuro. Este producto en bruto se purificó por cromatografía por desorción súbita usando una columna P/N 5146135 de 330 g de Grace Reveleris en un instrumento ISCO y eluyendo con acetato de etilo al 2% en hexanos para proporcionar 13,69 g (68,5 %) del producto como un sólido blanquecino.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 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). ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃) 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). ¹⁹F-RMN (CDCl₃) δ -123,15 (t, *J* = 8,2 Hz).

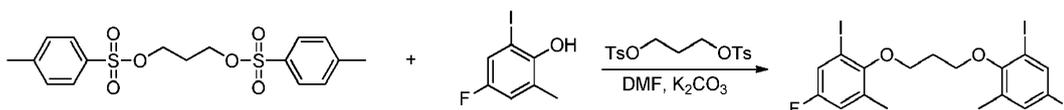
Preparación del propano-1,3-diil bis(4-metilbencensulfonato).



A un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de N₂, se le añadió gota a gota una disolución de 1,3-propanodiol (19,25 g, 252,96 mmol) en piridina anhidra (50 ml) durante un período 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 0-10°C. La mezcla de reacción se dejó agitar durante 4 horas adicionales a 0-10°C y luego se vertió en agua con hielo (500 ml), momento en el que precipitó un sólido blanquecino. Este precipitado se recogió por filtración al vacío, se lavó con agua fría (200 ml), ácido sulfúrico diluido (10 % en peso, 200 ml), carbonato sódico acuoso 1 M (200 ml) y nuevamente con agua (200 ml). Este producto húmedo se recrystalizó en acetona para proporcionar 82,35 g (84,7 %) de producto como cristales blancos.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 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). ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 144,99, 132,59, 129,90, 127,79, 65,82, 28,62, 21,57.

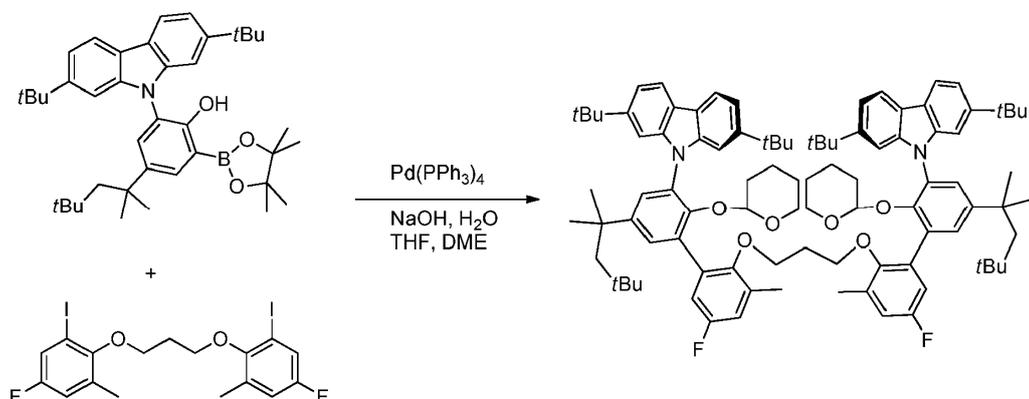
Preparación del 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano.



A la *N,N*-dimetilformamida (250 ml) se le añadieron 2-yodo-4-fluoro-6-metilfenol (13,09 g, 51,94 mmol), propano-1,3-diil bis(4-metilbencensulfonato) (9,99 g, 25,98 mmol), y K₂CO₃ (15,08 g, 109,11 mmol). Esta mezcla se calentó a 100°C durante 30 minutos y luego se concentró a sequedad. El residuo se recogió en una mezcla de cloruro de metileno/agua 50/50 (200 ml) y se extrajo con cloruro de metileno (3 x 100 ml). La fase orgánica se lavó con 500 ml de cada uno de NaOH acuoso 2N, agua y luego salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una capa de gel de sílice, y se concentró para dar 9,80 g (69,4%) de producto como polvo blanco.

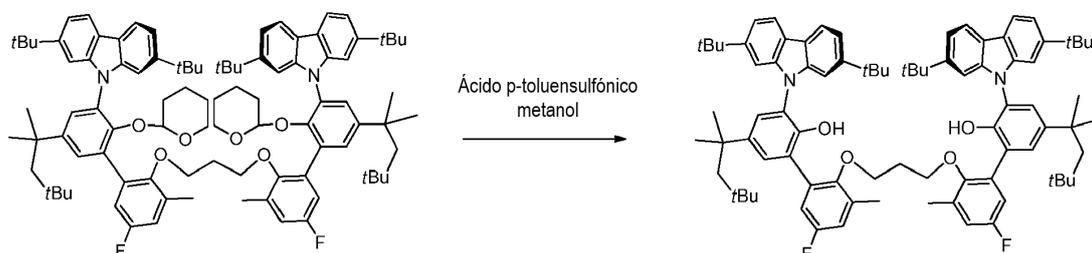
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7,31 (m, 2H), 6,88 (m, 2H), 4,08 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H), 2,44 (p, *J* = 6,5 Hz, 2H), 2,34 (s, 6H). ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 158,44 (d, *J* = 247,1 Hz), 153,56 (d, *J* = 3,0 Hz), 133,09 (d, *J* = 8,3 Hz), 123,39 (d, *J* = 24,8 Hz), 117,92 (d, *J* = 22,3 Hz), 91,35 (d, *J* = 9,5 Hz), 70,13 (d, *J* = 1,0 Hz) 31,04 17,43 (d, *J* = 1,2 Hz). ¹⁹F-RMN (376 CDCl₃) δ -118,17 (t, *J* = 8,1 Hz).

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



5 A un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de N₂ se le añadieron 2,7-di-*tert*-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 (7,52 g, 9,89 mmol) ((mmol ajustado según 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). El sistema se purgó con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añadió Pd(PPh₃)₄ (303 mg, 0,26 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C durante 48 horas, y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriada la mezcla, se formó un precipitado en el matraz de reacción que se aisló por filtración al vacío, y se secó a alto vacío durante una hora para proporcionar 6,10 g de ligando protegido en bruto. Este ligando protegido se usó como tal en el siguiente paso.

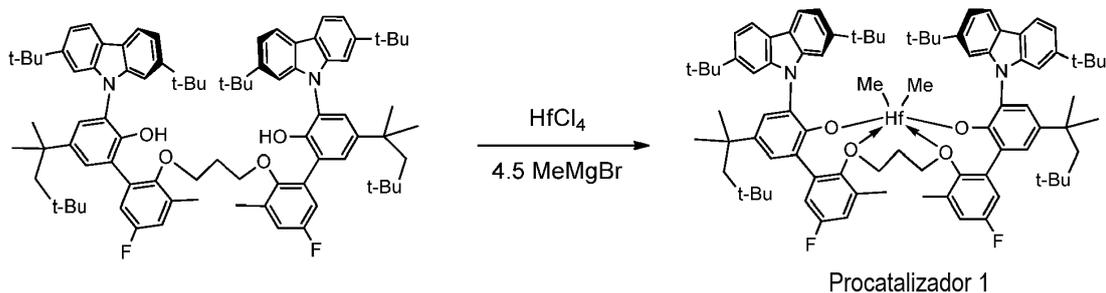
Preparación del 2',2'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol) (Ligando DOC-6156).



15 Al ligando protegido en bruto se añadieron una mezcla de metanol/tetrahidrofurano 1:1 (200 ml) y aproximadamente 100 mg de ácido *p*-toluensulfónico monohidrato. La disolución se calentó a 60°C durante 8 horas, luego se dejó enfriar y se concentró. El residuo se disolvió en cloruro de metileno (250 ml), se lavó con salmuera (250 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una capa de gel de sílice, y luego se concentró para proporcionar 4,92 g de ligando en bruto. Este producto en bruto se purificó por cromatografía por desorción súbita usando una columna P/N 5146135 de 330 g de Grace Reveleris en un instrumento ISCO y eluyendo con acetato de etilo al 2 % en hexanos para proporcionar 4,23 g (71,7 %) del producto puro como sólido blanco.

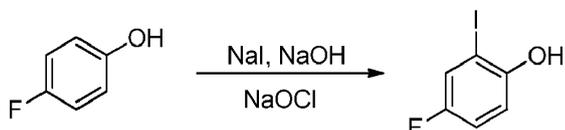
25 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,03 (dd, *J* = 8,2, 0,5 Hz, 4H), 7,44 (dd, *J* = 5,1, 2,4 Hz, 4H), 7,33 (dd, *J* = 8,3, 1,7 Hz, 4H), 7,00 (dd, *J* = 8,8, 3,0 Hz, 1H), 6,84 (ddd, *J* = 8,7, 3,1, 0,6 Hz, 1H), 6,18 (s, 2H), 3,66 (t, *J* = 6,4 Hz, 4H), 1,97 (s, 6H), 1,76 (s, 3H), 1,74 (pent, *J* = 6,4 Hz, 2H), 1,40 (s, 12H), 1,30 (s, 36H), 0,83 (s, 18H). ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) 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. ¹⁹F-RMN (376 CDCl₃) δ -118,80 (t, *J* = 8,5 Hz). HRMS (ESI, M + NH₄⁺): (*m/z*) calculado para C₈₅H₁₀₈F₂N₃O₄ 1272,830, encontrado 1272,830.

30

Preparación del procatalizador 1.

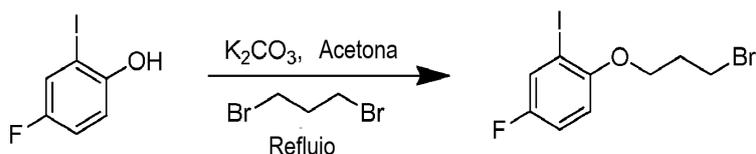
Se suspendieron el ligando (0,4778 g, 0,38 mmol) y HfCl_4 (0,122 g, 0,38 mmol) en 35 ml de tolueno frío ($-30\text{ }^\circ\text{C}$). A esta mezcla se le añadieron 0,56 ml de disolución de MeMgBr 3 M en éter dietílico. La mezcla de reacción se mantuvo de color amarillo pálido durante aproximadamente 20 minutos y luego comenzó a oscurecerse. Después de 1,5 h de agitación, el disolvente se eliminó a presión reducida. Al residuo se le añadieron 20 ml de tolueno seguido de 25 ml de hexano. La suspensión se filtró dando una disolución incolora. El disolvente se eliminó a presión reducida dando 0,367 g de un sólido blanco. Rendimiento 66,0 %. Los cristales para el análisis de rayos X se hicieron crecer a partir de C_6D_6 en el tubo de RMN.

^1H RMN (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 (dt, $J = 9,9, 4,9$ Hz, 2H), 3,27 (dt, $J = 10,5, 5,5$ 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). ^{13}C RMN (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 ^{19}F -RMN (376 MHz, Benceno- d_6) δ -115,22 (t, $J = 8,6$ Hz).

Preparación del 4-fluoro-2-yodofenol.

Al metanol (200 ml) a $0-10\text{ }^\circ\text{C}$ se le añadieron 4-fluorofenol (8,00 g, 71,37 mmol), NaI (12,84 g, 85,64 mmol) y NaOH (3,43 g, 85,64 mmol). Esta disolución se dejó agitar durante ~ 15 minutos a $0-10\text{ }^\circ\text{C}$ antes de añadir NaOCl gota a gota (133 ml de disolución de lejía comercial al 5% en peso, 92,77 mmol) durante un período de 1 hora y luego se dejó agitar durante una hora adicional a $0-10\text{ }^\circ\text{C}$. La reacción se detuvo con un tiosulfato sódico acuoso al 10 % en peso (50 ml), luego la mezcla de reacción se acidificó con HCl al 10 %. La disolución orgánica se extrajo en cloruro de metileno (300 ml), se lavó con 500 ml de cada uno de tiosulfato de sodio al 10 % en peso, agua y luego salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una capa de gel de sílice, y luego se concentró para proporcionar el compuesto en bruto. Este compuesto en bruto se purificó por recristalización en hexanos para proporcionar 11,52 g (67,8 %) de compuesto como cristales blancos.

^1H RMN (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). ^{13}C RMN (101 MHz, Cloroformo- d) δ 156,42 (d, $J =$, 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). ^{19}F -RMN (376 MHz CDCl_3) δ -122,52 (td, $J = 7,6, 4,9$ Hz).

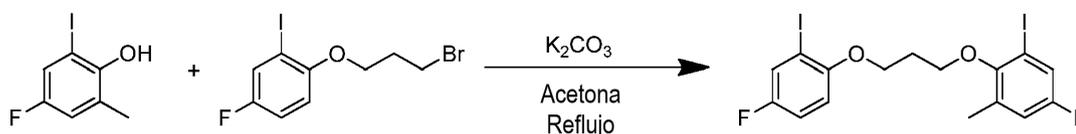
Preparación del 1-(3-bromopropoxi)-4-fluoro-2-yodobenceno.

Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó 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). La mezcla se agitó hasta disolución completa y se calentó a reflujo durante la noche. Se tomaron muestras de la disolución para el

análisis por GC/MS (por sus siglas en inglés) (0,1 ml de muestra diluida en acetona y filtrada) para determinar la finalización de la reacción. Después de 16,5 horas, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y se filtró por filtración al vacío. El matraz de fondo redondo se lavó con acetona (2 x 20 ml) y también se filtró. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para eliminar la acetona. La disolución amarilla que quedaba se destiló al vacío (temperatura de la manta de calentamiento de 80-100°C) para eliminar el 1,3-dibromopropano restante. Se dejó un aceite marrón en bruto que se analizó por ¹H RMN. El aceite marrón se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y se purificó por cromatografía en columna en el sistema CombiFlash de Isco usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo del 0-5% en hexanos para 2 volúmenes de columna, aumentando luego al 5 % de acetato de etilo en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC (por sus siglas en inglés) y GC/MS (por sus siglas en inglés). Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un aceite amarillo. El aceite amarillo se secó a alto vacío para proporcionar 8,99 g (85,1%).

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) 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). ¹³C-RMN (126 MHz, CDCl₃) 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. ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -121,86 - -121,97 (m).

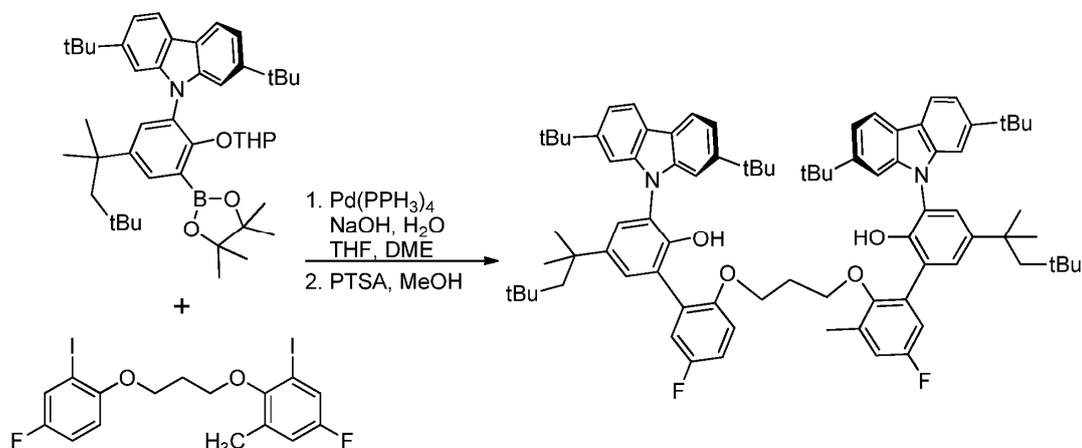
Preparación del 5-fluoro-2-(3-(4-fluoro-2-yodofenoxi)propoxi)-1-yodo-3-metilbenceno.



Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó 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). La mezcla se agitó hasta disolución completa y se calentó a reflujo durante la noche. Se tomaron muestras de la disolución para el análisis por GC/MS (por sus siglas en inglés) (0,1 ml de muestra diluida en acetona y filtro) para determinar la finalización de la reacción. Después de 16 horas, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y se filtró por filtración al vacío. El matraz de fondo redondo se lavó con acetona (2 x 20 ml) y también se filtró. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto en bruto en forma de un aceite de color marrón oscuro. El producto en bruto se analizó por ¹H RMN. El aceite marrón se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y se purificó por cromatografía en columna en el sistema CombiFlash de Isco usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo del 0-5% en hexanos para 2 volúmenes de columna, luego aumentándolo al 5 % de acetato de etilo en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC (por sus siglas en inglés) y GC/MS (por sus siglas en inglés). Las fracciones puras se combinaron y se concentraron mediante evaporación rotatoria para proporcionar un producto puro como un sólido amarillo. El sólido amarillo se secó a alto vacío para proporcionar 11,55 g (87,1%).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 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). ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) 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). ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -117,93 - -118,11 (m), -122,39 - -122,55 (m).

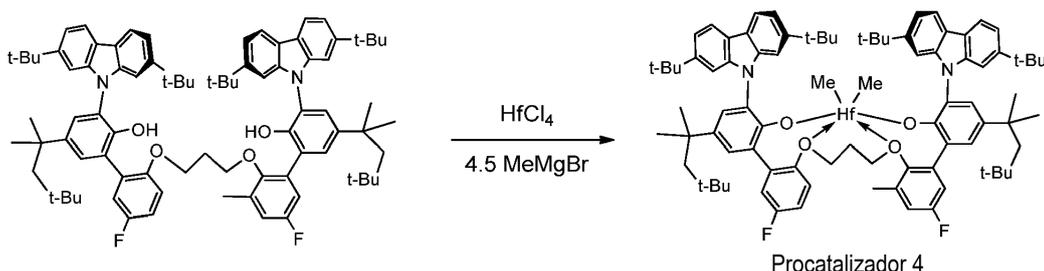
Preparación del 3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-3-((3'-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol.



5 Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, septos, un condensador, y una entrada de gas nitrógeno. El matraz 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 (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-yodofenoxy) propoxi)-1-yodo-3-metilbenceno (3,4233 g, 6,458 mmol). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos, luego se añadió Pd(PPh₃)₄ (0,5432 g, 0,470 mmol).
 10 La mezcla se calentó a reflujo a 85°C durante 19 horas y se comprobó por TLC (por sus siglas en inglés) (acetato de etilo al 5% en hexanos) para su finalización. Después de 19 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se transfirió a un embudo de separación para una separación de fases. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío, y se concentró mediante evaporación rotatoria para proporcionar un sólido espumoso de color naranja dorado (22,73 g) como un ligando protegido en bruto. El producto en bruto se analizó por ¹H RMN. El ligando protegido en bruto se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (250 ml) y metanol (250 ml) y luego se calentó a 60°C. A la disolución se le añadió ácido *p*-toluensulfónico monohidrato (3,0380 g, 15,971 mmol) hasta que la disolución se volvió ácida. La reacción se agitó a 60°C durante la noche y se comprobó por TLC (por sus siglas en inglés) (acetato de etilo al 5% en hexanos) para su finalización. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido marrón pegajoso (15,13 g). El sólido se analizó por ¹H RMN. El producto en bruto se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo seca. La mezcla en polvo se cargó en el sistema Combi Flash de Isco y se operó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 2-5% en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC (por sus siglas en inglés). Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un sólido cristalino amarillo claro. Para eliminar las trazas de acetato de etilo, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo claro (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 6,17 g (77,0%).

30 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 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 (q, *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). ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -118,16 (t, *J* = 8,7 Hz), -122,85 - -122,93 (m).

Preparación del procatalizador 4.

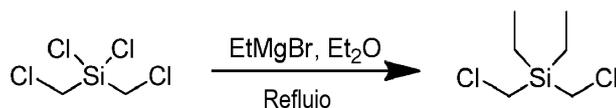


La reacción se realizó en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno. Se cargó una jarra con HfCl_4 (0,1033 g, 0,3225 mmol) y tolueno (20 ml). La suspensión se enfrió a -25°C en el congelador de la caja de guantes durante 30 minutos. A la suspensión en agitación se le añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en éter dietílico (0,45 ml, 1,35 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 2 minutos. El sólido se disolvió, pero la disolución de la reacción era turbia y amarillenta. A la mezcla se le añadió el ligando (0,4000 g, 0,3221 mmol) como un sólido. El vial que contenía el sólido se enjuagó con tolueno (2,0 ml). El disolvente de enjuague se añadió a la mezcla de reacción. La reacción se siguió por RMN. Después de agitar durante 1,5 horas, la mezcla de reacción se filtró (embudo de medio fritado). La torta se lavó con dos porciones de 10 ml de tolueno. A la disolución del filtrado incolora se le añadieron hexanos (5 ml) y se concentró a vacío para proporcionar un sólido blanco. Al sólido se le añadió tolueno (30 ml) y se agitó hasta que se disolvió casi todo el sólido. Luego se añadieron hexanos (25 ml). La disolución turbia amarillenta se filtró (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 tostado.

La muestra analítica para rayos X se obtuvo por recristalización en benceno- d_6 .

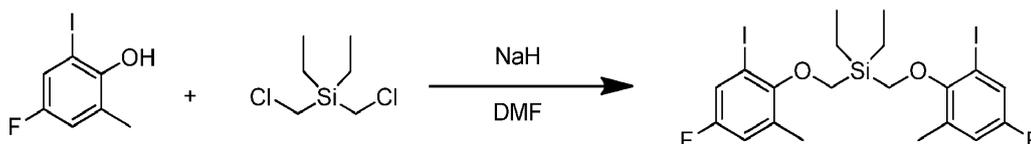
^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) δ 8,20 (dd, $J = 8,2$, 0,5 Hz, 1H), 8,15 (dt, $J = 8,3$, 0,6 Hz, 2H), 8,04 (dd, $J = 8,3$, 0,6 Hz, 1H), 7,92 (d, $J = 1,3$ Hz, 1H), 7,81 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 7,73 (ddd, $J = 13,7$, 1,7, 0,6 Hz, 2H), 7,68 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H), 7,46 (dd, $J = 8,2$, 1,7 Hz, 1H), 7,41 (dd, $J = 3,2$, 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 (dt, $J = 9,1$, 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 (dt, $J = 10,0$, 5,2 Hz, 1H), 3,66 (dt, $J = 10,2$, 4,9 Hz, 1H), 3,52 (dt, $J = 9,7$, 5,6 Hz, 1H), 3,16 (dt, $J = 10,5$, 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). ^{19}F RMN (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 del bis(clorometil)dietsilano:



Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador, y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó bajo atmósfera de nitrógeno y se cargó con bromuro de etilmagnesio (40 ml, 120 mmol) y éter dietílico (60 ml). A la disolución se le añadió bis(clorometildiclorosilano) (9,5002 g, 47,993 mmol) mediante una jeringa. La mezcla se calentó a reflujo. Después de unos pocos minutos, la mezcla blanca turbia se volvió transparente y se observó un precipitado blanco. La reacción se sometió a reflujo durante 5 horas y luego se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se filtró y la torta se lavó con dos porciones de 30 ml de éter dietílico. El filtrado se agitó lentamente, se enfrió a 0°C (baño de agua con hielo), y se añadió lentamente HCl acuoso 0,1 M (29 ml) a través de un embudo de adición. Al añadir el HCl 0,1 M, comenzaron a formarse sólidos. La mezcla se transfirió a un embudo de separación y se los sólidos blancos se dejaron atrás. Las fases se separaron y la fase acuosa turbia blanca se extrajo con dos porciones de 15 ml de éter dietílico. Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron por filtración al vacío, y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite amarillo claro como un producto en bruto. El aceite en bruto se secó a alto vacío durante 1 hora para proporcionar 7,6709 g (86,3) del producto. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 2,94 (d, $J = 0,4$ Hz, 4H), 1,03 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H), 0,80 (q, $J = 7,8$ Hz, 3H). **Referencia:** Anderson, W. K.; Kasliwal, R.; Houston, D. M.; Wang, Y.; Narayanan, V. L.; Haugwitz, R. D.; Plowman, J. *J. Med. Chem.* 1.995, 38, 3.789-3.797.

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

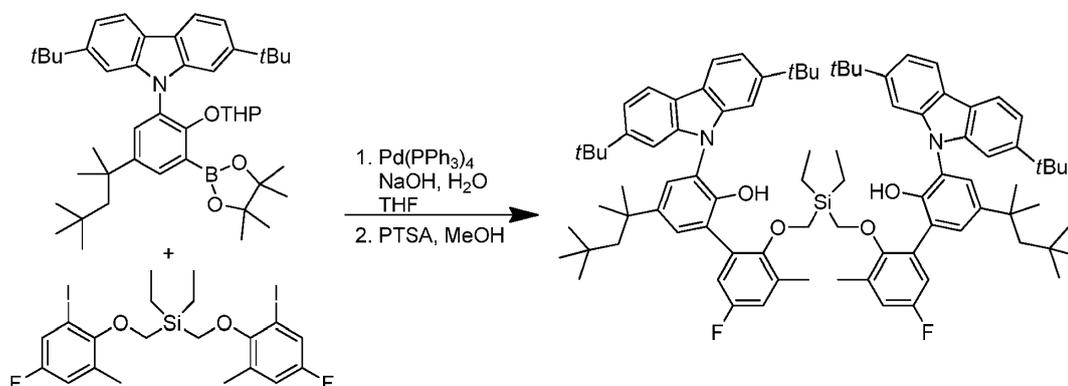


Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con un condensador, dos septos, una barra de agitación magnética, y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó bajo atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro de sodio (95 %, 0,4137 g, 16,376 mmol) y *N,N*-dimetilformamida anhidra (8,5 ml). La suspensión se enfrió 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) a través de una jeringa a una velocidad para mantener el control de la reacción (evolución del hidrógeno). Se retiró el baño de hielo y la mezcla rojiza resultante se agitó durante 30 minutos. Luego se añadió una disolución de bis(clorometil) dietsilano (1,3002 g, 7,022 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (4,5 ml) mediante una jeringa. La mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 17 horas. La reacción se dejó enfriar a temperatura

ambiente y luego se enfrió a 0°C (baño de agua con hielo). A la disolución enfriada se le añadió lentamente agua (21,5 ml). Cuando se transfirió la mezcla a un embudo de separación, se dejó una capa delgada en el fondo del matraz. El matraz se lavó con algo de acetato de etilo para disolver la capa delgada y la disolución se colocó en el embudo de separación. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con tres porciones de 25 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con hidróxido de sodio 1 M (35 ml), y luego con salmuera (21,5 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración al vacío, y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto en bruto como un aceite marrón rojizo. El aceite se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y se purificó por cromatografía en columna usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de diclorometano al 0-5 % en hexanos en 2 volúmenes de columna, el resto con diclorometano al 5 % en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un aceite incoloro. Para eliminar las trazas de hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite incoloro (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío para proporcionar 3,1112 g (71,9 %) del producto como un sólido blanco turbio.

^1H RMN (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). ^{19}F -RMN (376 MHz CDCl_3) δ -118,50 (t, $J = 8,1$ Hz).

Preparación del 2',2'''-(((dietilsilanodiil)bis(metilen))bis(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):

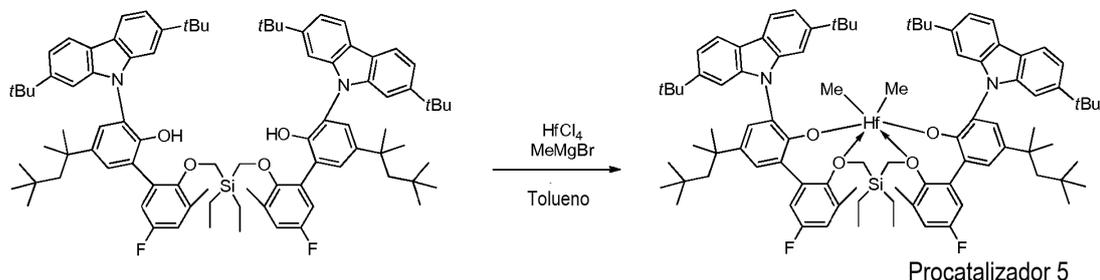


Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador, y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 2,7-di-*terc*-butil-9-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (7,4057 g, 10,674 mmol), una disolución de hidróxido sódico (1,3599 g, 33,998 mmol) en agua (33 ml), tetrahidrofurano (165 ml), y dietilbis((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil) silano (2,9865 g, 4,846 mmol). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 45 minutos, luego se añadió tetraquis(trifenilfosfina) paladio (0) (0,4079 g, 0,3529 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 60°C durante 23 horas y se analizó por HPLC (por sus siglas en inglés) para su finalización. Después de 24 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato de magnesio y se filtró por filtración al vacío. Los sólidos se enjuagaron con diclorometano. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido naranja pegajoso como un ligando protegido en bruto (10,9973 g). El ligando se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla seca en polvo de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en el sistema CombiFlash de Isco y se puso en marcha usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de cloroformo al 30 % en hexanos para 6 volúmenes de columna (CV), aumentando al 50% de cloroformo en hexanos a lo largo de 3 CV, luego el resto con cloroformo al 50 % en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco (6,4445 g). El sólido se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (33 ml) y metanol (33 ml), y luego se calentó a 60°C. A la disolución se añadió ácido *para*-toluensulfónico monohidrato (0,1858 g, 0,9767 mmol). La reacción se agitó a 60°C durante la noche, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo claro en bruto (5,9845 g). El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla seca en polvo de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en el sistema CombiFlash de Isco y se operó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 2% en heptano hasta que el producto eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo. Para eliminar las trazas de heptano, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 3,9614 g (61,6 %) de un sólido cristalino amarillo.

^1H RMN (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 (ancho s, 4H), 6,94 (dd, $J = 8,9, 3,1$ Hz, 2H), 6,87 (dd, $J = 8,6, 3,2$ Hz, 2H), 6,48 (ancho 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 (ancho s, 10H).

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

Preparación del procatalizador 5.



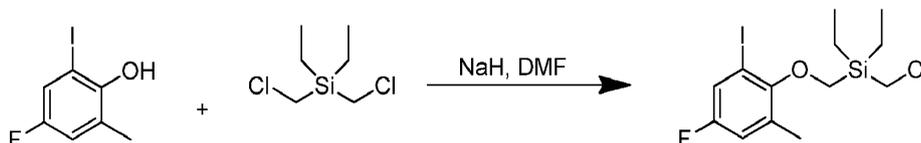
La reacción se realizó en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno. Se cargó una jarra con HfCl_4 (0,1258 g, 0,3928 mmol) y tolueno (24 ml). La suspensión se enfrió a -25°C en el congelador de la caja de guantes durante 30 minutos. A la suspensión fría en agitación se le añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en éter dietílico (0,55 ml, 1,65 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 2 minutos. El sólido se disolvió, pero la disolución de reacción era turbia y amarillenta. A la mezcla se le añadió el ligando (0,5023 g, 0,3783 mmol) como un sólido. El matraz que contenía el sólido se enjuagó con tolueno (3,0 ml). El disolvente de enjuague se añadió a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5,5 horas. A la mezcla amarilla se le añadieron hexanos (12 ml) y se filtró la suspensión. La disolución amarilla transparente

se concentró a vacío durante la noche para proporcionar 0,412 g (71,0 %) del producto como un sólido amarillo.

^1H RMN (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).

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

Preparación del (clorometil)dietyl((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil) silano:



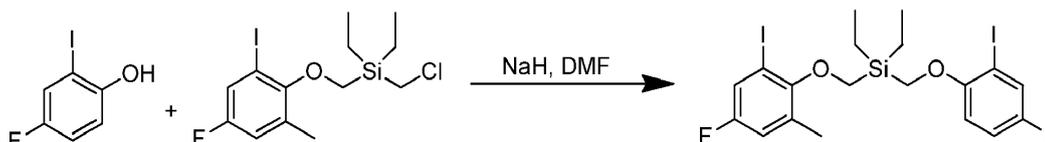
Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con dos septos y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó bajo atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro de sodio (95 %, 0,2496 g, 10,400 mmol) y *N,N*-dimetilformamida anhidra (10,0 ml) mediante una jeringa. La suspensión se enfrió a 0°C a través de un baño de agua con hielo. A la suspensión se le añadió una disolución de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (2,4753 g, 9,822 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (10,0 ml) a través de una jeringa a una velocidad para mantener el control de la reacción (evolución del hidrógeno). Se retiró el baño de agua con hielo y la disolución marrón resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Otro matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, dos septos, un embudo de adición, y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó bajo atmósfera de nitrógeno y se cargó con una disolución de bis(clorometil) diethylsilano (5,4571 g, 29,471 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (12,5 ml) mediante una jeringa. La disolución de fenóxido procedente 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 una jeringa. La disolución se añadió 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 la reacción se había completado. Los sólidos en el fondo del matraz se filtraron por filtración al vacío y se lavaron con dos porciones de 5 ml de acetato de etilo. El filtrado se transfirió a un matraz de fondo redondo y se enfrió a 0°C (baño de agua con hielo). A la disolución enfriada se le añadió lentamente HCl acuoso 1M (16,5 ml) a través de un embudo de adición (a una velocidad para mantener el control de la reacción). La reacción se concentró por evaporación rotatoria (temperatura del baño = $60-75^\circ\text{C}$) para eliminar la mayor cantidad posible de la *N,N*-dimetilformamida. La disolución restante se recogió en agua (33 ml), se transfirió a un embudo de separación, y luego se añadió acetato de etilo (33 ml). Se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (4 x 33 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (33 ml). Se formó una pequeña emulsión entre las dos fases. Se añadió un chorro de agua y se agitó el embudo (se repitió hasta que desapareció la emulsión). Las fases se separaron y la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración al vacío, y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite en bruto color marrón rojizo. El aceite se purificó por cromatografía en columna usando una columna de Grace de 330 g y un gradiente de hexanos al 100 % hasta que el producto eluyó. Las

fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un aceite amarillo pálido. Para eliminar las trazas de acetato de etilo y hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite amarillo pálido (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío para proporcionar 2,0211 g (51,4 %) del producto como un aceite amarillo pálido.

5 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7,29 (ddq, $J = 7,5, 3,1, 0,6$ Hz, 1H), 6,85 (ddq, $J = 8,7, 3,1, 0,7$ 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).

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

Preparación del dietil((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)((4-fluoro-2-iodofenoxi)metil) silano:



10 Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador, y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó bajo atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro de sodio (0,2750 g, 11,458 mmol), y *N,N*-dimetilformamida anhidra (10 ml). La disolución se enfrió a 0°C (baño de agua con 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 una jeringa para mantener el control de la reacción (evolución del

15 hidrógeno). La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente durante. Se añadió lentamente una disolución de (clorometil)dietil((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil) silano (3,4893 g, 8,707 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (4,5 ml) mediante una jeringa a temperatura ambiente. La disolución marrón resultante se agitó a 60°C. Después de 18,5 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La reacción se enfrió adicionalmente a 0°C (baño de agua con hielo) y se añadió lentamente agua (25 ml) (a una velocidad para mantener el control de la reacción). Los sólidos se formaron durante la adición, y permanecieron después de la

20 adición. La mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo de 1 boca. Los sólidos se disolvieron en diclorometano y se transfirieron al matraz. La mezcla se concentró por evaporación rotatoria (temperatura del baño = 60-75°C) para eliminar la mayor cantidad posible de *N,N*-dimetilformamida. La disolución restante se recogió en agua (30 ml), se transfirió a un embudo de separación, y luego se añadió acetato de etilo (30 ml). Se separaron las

25 fases. La fase acuosa se extrajo con cuatro porciones de acetato de etilo de 30 ml. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con dos porciones de 21 ml de NaOH acuoso 1 M. La fase orgánica se lavó con salmuera (25 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración al vacío, y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite naranja en bruto (4,7914 g). El aceite en bruto se purificó por cromatografía en columna usando una columna de Grace de 330 g y un gradiente de hexanos al 100 % para 1 volumen de columna (CV, por sus siglas en inglés), aumentando al 5 % de acetato de etilo en hexanos sobre 1 CV (por sus siglas en inglés), y el

30 resto con acetato de etilo al 5 % en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto en forma de un aceite amarillo. Para eliminar las trazas de acetato de etilo y hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite amarillo (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío para proporcionar

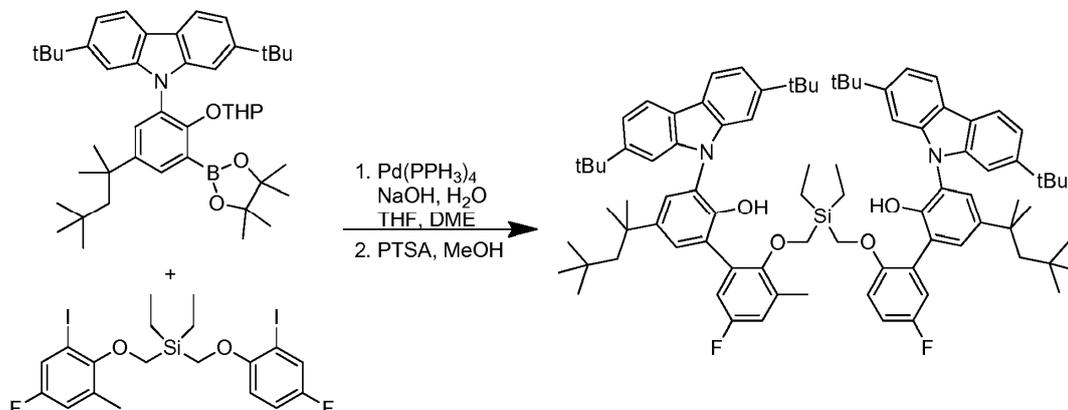
35 3,7015 g (70,6 %) del producto como un aceite amarillo.

^1H RMN (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).

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

40

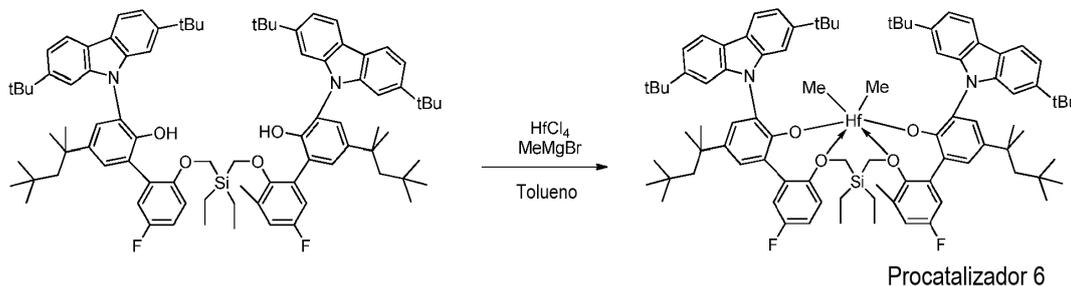
Preparación del 3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-((((3'-2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)metil)dietilsilil)metoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol:



5 Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó bajo 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-dimetoxi etano (85 ml), una disolución de hidróxido de sodio (0,9106 g, 22,765 mmol) en agua (25 ml), tetrahidrofurano (30 ml), y dietil((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)((4-fluoro-2-yodofenoxi)metil) silano (1,9770 g, 3,283 mmol). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos, luego se añadió tertraquis(trifenilfosfina) paladio(0) (0,2755 g, 0,2384 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C. Después de 20 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se transfirió a un embudo de separación para una separación de fases. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y se filtró por filtración al vacío. Los sólidos se enjuagaron con diclorometano (2 x 20 ml). El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido naranja dorado pegajoso como un ligando protegido en bruto (15,6875 g). El ligando protegido en bruto se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (65 ml) y metanol (65 ml) y luego se calentó a 60°C. A la disolución se le añadió ácido *para*-toluensulfónico monohidrato (0,2492 g, 1,310 mmol). La reacción se agitó a 60°C durante la noche y se comprobó mediante TLC (por sus siglas en inglés) para su finalización. El ligando se concentró hasta un sólido naranja dorado pegajoso (15,3856 g). El ligando se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla seca en polvo de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se dividió en dos columnas separadas. Ambas columnas se cargaron en el sistema CombiFlash de Isco y se operaron usando una columna Grace de 330 g. La primera columna se operó usando un gradiente de diclorometano al 30 % en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC (por sus siglas en inglés) y todas las fracciones que contenían solo el producto se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanquecino. El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 1,4 g. La segunda columna se operó usando un gradiente de diclorometano al 30 % en hexanos para 2 volúmenes de columna, luego se incrementó al 35 % de diclorometano en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC (por sus siglas en inglés) lo que mostró una combinación del ligando con otras impurezas. Todas las fracciones que contenían la mayoría del producto se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar 2,1863 g de un sólido cristalino blanquecino. El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla seca en polvo de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en el sistema CombiFlash de Isco y se operó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de diclorometano al 30 % en hexanos, y luego se aumenta al 35 % de diclorometano en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones que contenían el ligando se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanquecino. El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 0,4672 g de un sólido cristalino blanquecino. El rendimiento global fue de 1,8672 g (23,1 %) del producto como un sólido cristalino blanquecino.

40 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 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 (ancho m, 2H), 3,38 (s, 2H), 1,90 (s, 3H), 1,74 (ancho 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 (ancho m, 4H). ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -118,46 (t, *J* = 8,9 Hz), -123,65 (m).

45

Preparación del procatalizador 6.

La reacción se realizó en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno. Se cargó una jarra con HfCl_4 (0,0489 g, 0,1522 mmol) y tolueno (12 ml). La suspensión se enfrió a -25°C en el congelador de la caja de guantes durante 30 minutos a -25°C . A la suspensión fría en agitación se le añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M frío en éter dietílico (0,20 ml, 0,60 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 2 minutos. Se disolvió el sólido. La disolución de reacción era turbia y amarilla pálida. 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. El matraz que contenía el sólido se enjuagó con tolueno (aproximadamente 2 ml). El disolvente de enjuague se añadió a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. A la mezcla marrón se le añadieron hexanos (12 ml). La mezcla se filtró. El filtrado se concentró a alto vacío para proporcionar 0,2341 g (101,1%) del producto deseado. El exceso de masa se atribuyó al tolueno residual atrapado en el sólido.

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) δ 8,19 (dd, $J = 8,2, 0,5$ Hz, 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 (td, $J = 7,9, 2,7$ 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).

^{19}F -RMN (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 reactor doble

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza e intervalo estrecho de ebullición, comercialmente disponible bajo marca registrada Isopar E de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de su introducción en el ambiente de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación del monómero del reactor (etileno) se presuriza a través de un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,25 MPa (750 psig). La alimentación de solvente y comonómero (1-octeno) se presuriza a través de una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,25 MPa (750 psig). Los componentes individuales del catalizador se diluyen manualmente por lotes a las concentraciones específicas de los componentes con disolvente purificado (Isopar E), y se presurizan a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,25 MPa (750 psig). Todos los flujos de la alimentación de la reacción se miden con medidores de flujo másico, y se controlan independientemente con sistemas de control de válvulas automatizadas por computadora.

El sistema reactor de polimerización en disolución continua según la presente invención consiste en dos bucles llenos de líquido, no adiabáticos, isotermos, circulantes, y controlados independientemente que operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene control independiente de todas las alimentaciones frescas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, y componente de catalizador. El disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno combinados alimentados a cada reactor se controlan independientemente a una temperatura a un punto entre 5°C y 50°C y típicamente a 40°C al pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación del comonómero fresco a los reactores de polimerización se puede alinear manualmente para añadir el comonómero en una de estas tres opciones: en el primer reactor, en el segundo reactor, o en el disolvente común, y luego se divide entre ambos reactores de forma proporcional a la división de la alimentación del disolvente. La alimentación fresca total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos ubicaciones por reactor con volúmenes aproximadamente iguales de reactor entre cada ubicación de inyección. La alimentación fresca se controla típicamente con cada inyector que recibe la mitad del flujo total de masa fresca de alimentación. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de tubos de inyección especialmente diseñados y cada uno se inyecta por separado en la misma ubicación relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del primer componente de catalizador se controla por computadora para mantener la concentración del monómero del reactor en un objetivo específico. Los componentes del

5 cocatalizador se alimentan en base a las relaciones molares especificadas calculadas al componente del catalizador primario. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección fresca (ya sea alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estáticos de Kenics. Los contenidos de cada reactor circulan continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener el ambiente de reacción isoterma a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor se proporciona por una bomba de tornillo. El efluente procedente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un objetivo específico) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. A medida que la corriente sale del reactor, se pone en contacto con agua para detener la reacción. Además, en este punto se pueden añadir varios aditivos, tales como los antioxidantes. La corriente luego pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática de Kenics para dispersar uniformemente la eliminación del catalizador y los aditivos.

15 Luego de la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos, y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de la reacción de bajo punto de ebullición. Luego, la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas donde el polímero se elimina del disolvente, del hidrógeno, del monómero, y del comonómero sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica antes de entrar de nuevo en el reactor. El polímero fundido separado y desvolatilizado se bombea a través de un troquel especialmente diseñado para la granulación bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca, y se transfiere a una tolva. Luego se validan las propiedades del polímero.

25 Las porciones no poliméricas eliminadas en la etapa de volatilización pasan por varias etapas del proceso que separan la mayor parte del etileno que se elimina del sistema a una unidad de destrucción de venteo (sin embargo, se recicla en unidades de fabricación). La mayor parte del disolvente se recicla de nuevo al reactor después de pasar a través de los lechos de purificación. Este solvente aún puede tener co-monómero sin reaccionar que se refuerza con co-monómero fresco antes de reingresar al reactor. Este refuerzo del co-monómero es una parte esencial del método de control de la densidad del producto. Este disolvente de reciclaje aún puede tener algo de hidrógeno que luego se refuerza con hidrógeno fresco para alcanzar el objetivo del peso molecular del polímero. Una muy pequeña cantidad de disolvente abandona el sistema como un co-producto debido al portador disolvente en el catalizador en las corrientes de catalizador y una cantidad pequeña de disolvente que es parte de comonómeros de grado comercial.

35 En las Tablas 2 y 3 se recogen las condiciones de polimerización en un sistema de reactor doble, tal como el descrito anteriormente, para PE-E Comparativo, PE-F Comparativo, PE-4 de la Invención, y PE-5 de la Invención. Se probaron las propiedades para PE-E Comparativo, PE-F Comparativo, PE-4 de la Invención, y PE-5 de la Invención, y se recogieron en la Tabla 2 y 3.

Tabla 2

Medición	Unidades	PE-E Comparativo			PE-4 de la Invención		
		Reactor 1	Reactor 2	Global	Reactor 1	Reactor 2	Global
Procatalizador	n/d	2	3	n/d	2	1	n/d
Activador	n/d	RIBS-2	RIBS-2	n/d	RIBS-2	RIBS-2	n/d
Agente secuestrante	n/d	MMAO	MMAO	n/d	MMAO	MMAO	n/d
Temperatura del Reactor	°C	150	180	n/d	150	180	n/d
Conversion de C ₂	%	92,5	87,5	n/d	92,5	87,3	n/d
Concentración de H ₂	% mol	0,170	0,262	n/d	0,170	0,668	n/d
Relación molar C ₈ /C ₂	Adimensional	0,2145	0,0728	n/d	0,2145	0,2630	n/d
Alimentación de C ₂	(g/l)	5,00	9,60	n/d	4,94	9,20	n/d
Al/Catalizador	Adimensional	25,3	25,7	n/d	25,3	26,0	n/d

ES 2 720 207 T3

Medición	Unidades	PE-E Comparativo			PE-4 de la Invención		
		Reactor 1	Reactor 2	Global	Reactor 1	Reactor 2	Global
Eficiencia	10 ⁶ libras de polímero / libra de Ti	1,52	2,50	n/d	1,52	2,60	n/d
Densidad	g/cm ³	n/d	n/d	0,9121	n/d	n/d	0,9115
I ₂	g/10min	n/d	n/d	1,05	n/d	n/d	1,06
I ₁₀ /I ₂	g/10min	n/d	n/d	7,7	n/d	n/d	6,9
M _w	g/mol	n/d	n/d	101,27 8	n/d	n/d	107,61
M _N	g/mol	n/d	n/d	40,427	n/d	n/d	48,139
PDI (M _w /M _N)	Adimensional	n/d	n/d	2.51	n/d	n/d	2.24
T _M (DSC)	°C	n/d	n/d	83, 122	n/d	n/d	85, 122
T _C (DSC)	°C	n/d	n/d	70, 108	n/d	n/d	74, 108
Ramificaciones de cadena larga (LCB)	LCB/ 10.000 C	n/d	n/d	0.261	n/d	n/d	0.153
Cantidad de Zr en la resina	ppm(w)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Cantidad de Hf en la resina	ppm(w)	n/d	n/d	0,17 ± 0,01	n/d	n/d	0,14 ± 0,01
Cantidad de Al en la resina	ppm(w)	n/d	n/d	3,8 ± 0,2	n/d	n/d	3,5 ± 0,2

Tabla 3

Medición	Unidades	PE-F Comparativo			PE-5 de la Invención		
		Reactor 1	Reactor 2	Global 1	Reactor 1	Reactor 2	Global
Procatalizador	n/d	2	3	n/d	2	1	n/d
Activador	n/d	RIBS-2	RIBS-2	n/d	RIBS-2	RIBS-2	n/d
Agente secuestrante	n/d	MMAO	MMAO	n/d	MMAO	MMAO	n/d
Temperatura del Reactor	°C	150	180	n/d	150	180	n/d
Conversion de C2	%	92,7	87,6	n/d	92,5	87,8	n/d
Concentración de H2	% mol	0,134	0,524	n/d	0,134	0,996	n/d
Relación molar C8/C2	Adimensional	0,2068	0,1740	n/d	0,2068	0,3034	n/d
Alimentación de C2	(g/l)	4,85	9,70	n/d	5,10	9,80	n/d

ES 2 720 207 T3

Medición	Unidades	PE-F Comparativo			PE-5 de la Invención		
		Reactor 1	Reactor 2	Global 1	Reactor 1	Reactor 2	Global
Al / Catalizador	Adimensional	25,1	25,1	n/d	25,0	24,8	n/d
Eficiencia	10 libras de polímero / libra de Ti	1,96	3,90	n/d	1,85	6.10	n/d
Densidad	g/cm ³	n/d	n/d	0,9133	n/d	n/d	0,9122
I ₂	g/10min	n/d	n/d	0,92	n/d	n/d	0,95
I ₁₀ /I ₂	g/10min	n/d	n/d	8,3	n/d	n/d	6,9
M _w	g/mol	n/d	n/d	100.39 3	n/d	n/d	105.85 1
M _N	g/mol	n/d	n/d	34.882	n/d	n/d	46,986
PDI (M _w /M _N)	Adimensional	n/d	n/d	2,88	n/d	n/d	2,25
T _M (DSC)	°C	n/d	n/d	90.121	n/d	n/d	87.121
T _C (DSC)	°C	n/d	n/d	79.105	n/d	n/d	76.107
Ramificaciones de cadena larga (LCB)	LCB/ 10.000 C	n/d	n/d	0,314	n/d	n/d	0,168
Cantidad de Zr en la resina	ppm (peso)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Cantidad de Hf en la resina	ppm (peso)	n/d	n/d	0,09 ± 0,01	n/d	n/d	0,05 ± 0,01
Cantidad de Al en la resina	ppm (peso)	n/d	n/d	2,8 ± 0,2	n/d	n/d	2,7 ± 0,2

Métodos de prueba

Los métodos de prueba incluyen los siguientes:

Densidad

- 5 Las muestras que se miden para la densidad se preparan según la norma ASTM D-1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora después de presionar la muestra usando la norma ASTM D- 792, Método B.

Índice de fusión

- 10 El índice de fusión (I₂) se mide según la norma ASTM-D 1238, condición 190°C/2,16 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos. La velocidad de flujo en estado fundido (I₁₀) se mide según la norma ASTM-D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos.

Cristalinidad por DSC

- 15 La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se puede usar para medir el comportamiento de fusión y la cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Para realizar este análisis, por ejemplo, se usa el Q1000 DSC de TA Instruments, equipado con un RCS (por sus siglas en inglés, sistema de enfriamiento refrigerado) y un muestreador automático. Durante la prueba, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presiona en estado fundido en una película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra fundida luego se enfría con aire a temperatura ambiente (-25°C). Se extrae una muestra de 3-10 mg y 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio ligera (aprox. 50 mg), y se aplasta. Luego se realiza un análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determina subiendo y bajando la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor en función de la temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isoterma durante 3 minutos para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isoterma a -40°C durante 3 minutos. Luego, la muestra se calienta a 150°C (esta es la rampa del "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. La curva de frío se analiza estableciendo los puntos finales de la línea base desde el inicio de la cristalización a -20°C. La curva de calor se analiza estableciendo puntos finales de la línea base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura máxima de fusión (T_m), la temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), 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.

El calor de fusión (H_f) y la temperatura máxima de fusión se reportan a partir de la segunda curva de calor. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Espectroscopía mecánica dinámica (DMS) Barrido de frecuencia

La reología en estado fundido, barridos de frecuencia a temperatura constante, se realizaron usando un reómetro del Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (AERS, por sus siglas en inglés) de TA Instruments equipado con placas paralelas de 25 mm bajo una purga de nitrógeno. Los barridos de frecuencia se realizaron a 190°C para todas las muestras con un espacio de 2,0 mm y a una deformación constante del 10 %. El intervalo de frecuencia fue de 0,1 a 100 radianes/segundo. La respuesta al estrés se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), y la viscosidad de fusión dinámica (η^*).

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Los interpolímeros de etileno/alfa-olefina se probaron para sus propiedades por GPC (por sus siglas en inglés), según el siguiente procedimiento. El sistema GPC (por sus siglas en inglés) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura de Waters (Milford, MA) a 150°C (otros instrumentos de GPC (por sus siglas en inglés) adecuados para altas temperaturas incluyen el Modelo 201 y el Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) equipados con un refractómetro diferencial incorporado (RI, por sus siglas en inglés). Detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detectores de precisión (Amherst, MA), detector modelo 2040 de dispersión de luz láser de 2 ángulos, y un viscosímetro de disolución de 4 capilares de Viscotek (Houston, TX). Un GPC (por sus siglas en inglés) con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se conoce a veces como "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere generalmente a un GPC (por sus siglas en inglés) convencional. Dependiendo de la muestra, para propósitos de cálculo se usa el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados en el detector de dispersión de luz. La recopilación de datos se realiza mediante el programa informático TriSEC, Versión 3, de Viscotek, y el Data Manager DM400 de 4 canales de Viscotek. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se pueden usar columnas de GPC (por sus siglas en inglés) de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas HT803 de 13 μm (micrones) de 30 cm de largo de Shodex o cuatro columnas de 30 cm con una empaquetadura de 20 μm (micrones) de tamaño de poro mixto (MixA LS, Polymer Labs) de Polymer Labs. El compartimento del carrusel de las muestras se opera a 140°C, y el compartimiento de las columnas se opera a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de las muestras contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). Ambos disolventes se burbujan con nitrógeno. Las muestras del polímero se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través del GPC (por sus siglas en inglés) se establece en 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas del GPC (por sus siglas en inglés) se calibra antes de operar con los Ejemplos operando veintiún estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (MW) de los estándares varía de 580 a 8.400.000 gramos por mol, y los estándares están contenidos en 6 mezclas "cócteles". Cada mezcla estándar tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se compran en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los estándares de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores de 1.000.000 gramos por mol, y a 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000 gramos por mol. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de estándares estrechos se operan primero y en orden decreciente en el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos del estándar de poliestireno se convierten a polietileno M_w usando los valores de K y de a (a veces referida como α) de Mark-Houwink mencionados más adelante para el poliestireno y el polietileno. Ver la sección de Ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con el 3D-GPC (por sus siglas en inglés), el peso molecular promedio en peso absoluto (" $M_{w, \text{Abs}}$ ") y la viscosidad intrínseca también se obtienen independientemente a partir de estándares adecuados de polietileno estrecho usando las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Estos estándares de polietileno lineal estrecho se pueden obtener de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido; Números de componentes PL2650-0101 y

PL2650-0102).

El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de los detectores múltiples se realiza de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1.992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1.992)), optimizando los resultados del logaritmo de (M_w y viscosidad intrínseca) del detector triple del poliestireno ancho de Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de la calibración de la columna del estándar estrecho procedente de la curva de calibración de los estándares de poliestireno estrecho. Los datos de peso molecular, que representan la determinación de la compensación del volumen del detector, se obtienen de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1.099 (1.948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1.987)). La concentración total inyectada usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y de la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los estándares de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los estándares de polietileno mencionados y de un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz se deben determinar a partir de un estándar lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro se puede realizar usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, usando los valores publicados para estándares lineales adecuados, 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 el direccionamiento de los efectos del 2º coeficiente viral (efectos de la concentración en el peso molecular).

g' por 3D-GPC

El índice (g') para el polímero de muestra se determina calibrando primero los detectores de la dispersión de luz, de la viscosidad, y de la concentración descritos en el método de cromatografía de permeación de gel con el anterior polietileno homopolímero SRM 1475a (o una referencia equivalente). Las compensaciones del detector de dispersión de luz y del viscosímetro se determinan en relación con al detector de concentración como se describe en la calibración. Las líneas base se restan de los cromatogramas de la dispersión de luz, del viscosímetro, y de la concentración, y luego se configuran las ventanas de integración asegurándose de integrar todo el intervalo del volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de la luz y del viscosímetro que indican la presencia del polímero detectable del cromatograma del índice de refracción. Se usa un polietileno homopolímero lineal para establecer una línea de referencia lineal Mark-Houwink (MH) inyectando una referencia de polietileno de peso molecular amplio, tal como el estándar SRM1475a, calculando el archivo de datos, y registrando la viscosidad intrínseca (IV , por sus siglas en inglés) y un peso molecular (M_w), cada uno derivado de los detectores de la dispersión de luz y de la viscosidad, respectivamente, y la concentración determinada a partir de la constante de masas del detector RI (por sus siglas en inglés) para cada segmento cromatográfico. Para el análisis de las muestras, se repite el procedimiento para cada segmento cromatográfico para obtener una línea de Mark-Houwink de la muestra. Tenga en cuenta que para algunas muestras, los pesos moleculares más bajos, la viscosidad intrínseca, y los datos del peso molecular pueden necesitar ser extrapolados de modo que el peso molecular medido y la viscosidad intrínseca se aproximen asintóticamente a una curva de calibración del GPC (por sus siglas en inglés) del homopolímero lineal. Para este fin, muchas muestras de polímeros a base de etileno altamente ramificados requieren que la línea de referencia lineal se desplace ligeramente para tener en cuenta la contribución de la ramificación de la cadena corta antes de continuar con el cálculo del índice de ramificación de la cadena larga (g').

Se calcula una g' -prima (g'_i) para cada segmento cromatográfico (i) de muestra ramificada y la medición del peso molecular (M_i) según la Ecuación 2, como se muestra en la Figura 2, donde el cálculo usa el $IV_{\text{referencial lineal},j}$ a un peso molecular equivalente, M_j , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, el segmento (i) del IV de la muestra y el segmento (j) del IV de referencia tienen el mismo peso molecular ($M_i = M_j$). Para simplificar, los segmentos del $IV_{\text{referencia lineal},j}$ se calculan a partir de un ajuste polinomial de quinto orden del gráfico de Mark-Houwink de referencia. La relación IV , o g'_i , solo se obtiene a pesos moleculares mayores de 3.500 debido a las limitaciones de la señal a ruido en los datos de la dispersión de luz. El número de ramificaciones a lo largo del polímero de la muestra (B_n) en cada segmento (i) de datos se puede determinar usando la Ecuación 3, como se muestra en la Figura 3, suponiendo un factor épsilon de protección de la viscosidad de 0,75.

Finalmente, la cantidad promedio de LCBf por 1.000 átomos de carbono en el polímero en todos los segmentos (i) se puede determinar usando la Ecuación 4, como se muestra en la Figura 4.

Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

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

El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, de la viscosidad, y de la concentración tal como se describió anteriormente. Luego, se restan las líneas base luego de los cromatogramas de dispersión de luz, del viscosímetro, y de la concentración. Las ventanas de integración se configuran para asegurar la integración de todo el intervalo del volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y del viscosímetro que indican la presencia del polímero detectable a partir del cromatograma del índice de refracción. Los estándares de polietileno lineal se usan luego para establecer las constantes de Mark-Houwink del polietileno y del poliestireno como se describió anteriormente. Al obtener las constantes, los dos valores se usan para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal ("cc") para el peso molecular del polietileno y para 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 la ramificación de cadena larga. Ver Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2.007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos del 3D-GPC (por sus siglas en inglés) segmento a segmento tradicionalmente usados en la determinación de los valores de g' y en los cálculos de la frecuencia de la ramificación en favor de las áreas completas de los detectores de polímeros y de los productos de puntos de las áreas. A partir de los datos del 3D-GPC (por sus siglas en inglés), se puede obtener el M_w en bruto de la muestra por el detector de dispersión de luz (LS, por sus siglas en inglés) usando el método de área de pico. El método evita la relación la relación de segmento a segmento de la señal del detector de dispersión de luz sobre la señal del detector de la concentración según lo requerido en la determinación de g' .

El cálculo del área en la Ecuación 7, que se muestra en la Figura 7, ofrece más precisión porque, como una área de muestra general, es mucho menos sensible a la variación causada por el ruido del detector y por la configuración del GPC (por sus siglas en inglés) en la línea base y en los límites de la integración. Más importante aún, el cálculo del área máxima no se ve afectado por las compensaciones del volumen del detector. De manera similar, la viscosidad intrínseca (IV) de la muestra de alta precisión se obtiene mediante el método del área mostrado en la Ecuación 8, como se muestra en la Figura 8, donde DP_i representa la señal de la presión diferencial monitoreada directamente desde el viscosímetro en línea.

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

Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra estándar de polietileno lineal, tal como el SRM1475a o un equivalente, se determinan usando las calibraciones convencionales para el peso molecular y la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución, según 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 a partir de la calibración convencional, M_w es el peso molecular promedio en peso medido, y $M_{w, cc}$ es el peso molecular promedio en peso de la calibración convencional. El M_w por dispersión de luz (LS, por sus siglas en inglés) usando la Ecuación 7, como se muestra en la Figura 7, se denomina comúnmente el M_w absoluto; mientras que el $M_{w, cc}$ de la Ecuación 9, como se muestra en la Figura 9, usando la curva de calibración del peso molecular del GPC (por sus siglas en inglés) convencional a menudo se denomina M_w de la cadena polimérica. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente como se describió anteriormente, y la concentración (C_i) derivada a partir de la respuesta del detector de masas. Los valores sin subíndices son valores medidos basados en las áreas del detector de masas, del LALLS (por sus siglas en inglés), y en las del viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta de manera iterativa hasta que la muestra de referencia lineal tenga 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. Las muestras ramificadas se analizan usando las constantes finales de Mark-Houwink como los mejores valores de calibración "cc" y aplicando las Ecuaciones 7-11, como se muestra en las Figuras 7-11, respectivamente.

La interpretación de gpcBR es sencilla. Para polímeros lineales, la gpcBR calculada a partir de la Ecuación 11, como se muestra en la Figura 11, será cercana a cero, ya que los valores medidos por el LS (por sus siglas en inglés) y la viscosimetría estarán cerca del estándar de calibración convencional. Para los polímeros ramificados, gpcBR será mayor de cero, especialmente con altos niveles de LCB (por sus siglas en inglés), porque el M_w del polímero medido será mayor que el $M_{w, cc}$ calculado, y el IV_{cc} calculado será mayor que la viscosidad intrínseca (IV, por sus siglas en inglés) del polímero medido. De hecho, el valor del gpcBR representa el cambio fraccional del IV debido al efecto de la contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor del gpcBR de 0,5 ó 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular del IV (por sus siglas en inglés) al nivel del 50 % y del 200 %, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

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

Método CEF

El análisis de la distribución de comonomeros se realiza con el Fraccionamiento de Elución por Cristalización (CEF, por sus siglas en inglés) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2.007)). Se usa orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado antioxidante (BHT) como disolvente. La preparación de la muestra se realiza con un muestreador automático a 160°C durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es 300 μ l. El perfil de temperatura del 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 de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recopilan a un punto de dato/segundo.

La columna del CEF (por sus siglas en inglés) está empacada por Dow Chemical Company con perlas de vidrio de 125 μ m + 6 % (MO-SCI Specialty Products) en un tubo de acero inoxidable de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Las perlas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty bajo la solicitud de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es 2,06 ml. La calibración de la temperatura de la columna se realiza usando una mezcla de polietileno lineal de material de referencia estándar NIST 1475a (10 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de modo que el polietileno lineal 1475a de NIST tiene una temperatura máxima a 101,0°C y el Eicosano tiene una temperatura máxima de 30,0°C. La resolución de la columna del CEF (por sus siglas en inglés) se calcula con una mezcla de polietileno lineal 1475a NIST (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum, \geq 97,0 %, 1 mg/ml). Se logra una separación de la línea base del hexacontano y del polietileno 1475a NIST. El área del hexacontano (de 35,0 a 67,0°C) al área del 1475a NIST desde 67,0 a 110,0°C es de 50 a 50, la cantidad de la fracción soluble por debajo de 35,0°C es <1,8 % en peso. La resolución de la columna CEF (por sus siglas en inglés) se define en la Ecuación 12, como se muestra en la Figura 12, donde la resolución de la columna es 6,0.

Método del CDC

La constante de distribución del comonomero (CDC, por sus siglas en inglés) se calcula a partir del perfil de distribución del comonomero por el CEF (por sus siglas en inglés). La CDC (por sus siglas en inglés) 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.

El índice de distribución del comonomero representa la fracción total en peso de las cadenas del polímero con un contenido de comonomero que varía del 0,5 del contenido mediano del comonomero ($C_{mediano}$) al 1,5 del $C_{mediano}$ de 35,0 a 119,0°C. El Factor de Forma de Distribución del Comonomero se define como una relación del ancho mitad del perfil de distribución del comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución del comonomero desde la temperatura máxima (T_p).

El CDC (por sus siglas en inglés) se calcula a partir del perfil de la distribución del comonomero por el CEF (por sus siglas en inglés), y los CDC (por sus siglas en inglés) se definen como el Índice de Distribución del Comonomero dividido por el Factor de Forma de 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 total en peso de las cadenas del polímero con el contenido de comonomero que varía del 0,5 del contenido mediano de comonomero ($C_{mediano}$) al 1,5 del $C_{mediano}$ de 35,0 a 119,0°C, y en donde el Factor de Forma de Distribución del Comonomero se define como una relación de ancho mitad del perfil de la distribución del comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución del comonomero desde la temperatura máxima (T_p).

El CDC (por sus siglas en inglés) se calcula de acuerdo a los siguientes pasos:

(A) Obtener una fracción de peso a cada temperatura (T) ($w_T(T)$) de 35,0°C a 119,0°C con un aumento de paso de temperatura de 0,200°C procedente del CEF (por sus siglas en inglés) según la Ecuación 14, como se muestra en la Figura 14;

(B) Calcular la temperatura mediana ($T_{mediana}$) en la fracción de peso acumulado de 0,500, según la Ecuación 15, como se muestra en la Figura 15;

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

(D) Construir una curva de calibración del contenido de comonomero usando una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida del contenido de comonomero, es decir, once materiales de referencia con distribución de comonomero estrecha (distribución de comonomero mono-modal en CEF (por sus siglas en inglés) de 35,0 a 119,0°C) con un M_w promedio en peso de 35.000 a 115.000 (medidos por GPC (por sus siglas en inglés) convencional) con un contenido de comonomero que varía del 0,0 % en moles al 7,0 % en moles se analizan con CEF (por sus siglas en inglés) en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales del CEF (por sus siglas en inglés);

(E) Calcular la calibración del contenido de comonomero usando la temperatura máxima (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; La calibración se calcula a partir de cada material de referencia como se muestra en la Fórmula 16, Figura 16, en donde: R^2 es la constante de correlación;

(F) Calcular el Índice de Distribución del Comonomero a partir de la fracción total del peso con un contenido de comonomero que varía desde el $0,5 * C_{mediana}$ al $1,5 * C_{mediana}$, y si la $T_{mediana}$ es mayor de 98,0°C, el Índice de Distribución del Comonomero se define como 0,95;

(G) Obtener la altura máxima de pico a partir del perfil de distribución del comonomero del CEF (por sus siglas en inglés) buscando en cada punto de datos el pico más alto de 35,0°C a 119,0°C (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico de temperatura más bajo); el ancho mitad se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura delantera y la temperatura trasera en la mitad de la altura máxima del pico, la temperatura delantera en la mitad del pico máximo se busca hacia delante desde 35,0°C, mientras que la temperatura trasera en la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde 119,0°C, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas pico es igual o mayor de 1,1 veces de la suma del ancho mitad de cada pico, el ancho mitad de la composición del polímero a base de etileno de la invención se calcula como el promedio aritmético del ancho mitad de cada pico; y

(H) Calcular la desviación estándar de la temperatura ($Stdev$) según la Ecuación 17, como se muestra en la Figura 17.

25 Método de la viscosidad de cizallamiento cero de fluencia

Las viscosidades de cizallamiento cero se obtienen mediante pruebas de fluencia que se llevan a cabo en un reómetro controlado por tensión AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se ajusta a la temperatura de prueba durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los accesorios. A la temperatura de prueba, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que se equilibre durante 5 minutos. Luego, la placa superior se baja a 50 μm por encima del espacio de prueba deseado (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja al espacio deseado. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia predeterminado se establece en 2 horas.

Se aplica una tensión de cizallamiento baja constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizallamiento en el estado estacionario sea lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las velocidades de cizallamiento en el 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 ventana de tiempo del último 10 % de la gráfica de $\log(J(t))$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es la deformación por fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario y se detiene la prueba de fluencia. En todos los casos, en este estudio, la pendiente cumple con el criterio en 30 minutos. La velocidad de cizallamiento del estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de los datos en la ventana de tiempo del último 10 % de la gráfica de ϵ vs. t , donde ϵ es la deformación. La viscosidad de cizallamiento cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la velocidad de cizallamiento en el estado estacionario.

Para determinar si la muestra se degrada durante la prueba de fluencia, se realiza una prueba de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después de la prueba de fluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad compleja de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de la viscosidad a 0,1 rad/s es mayor del 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante la prueba de fluencia y se descarta el resultado.

50 Relación de la viscosidad de cizallamiento cero

La relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR, por sus siglas en inglés) se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV, por sus siglas en inglés) del polímero de la invención con respecto la ZSV (por sus siglas en inglés) de un material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente (M_{w-gpc}) como se muestra en la Ecuación 18, como se muestra en la Figura 18.

El valor η_0 (en Pa.s) se obtiene de la prueba de fluencia a 190°C mediante el método descrito anteriormente. Se sabe que la ZSV (por sus siglas en inglés) del polietileno lineal η_{0L} tiene una ley de potencia que depende de su M_w cuando el M_w está por encima del peso molecular crítico M_c . Un ejemplo de tal relación se describe en Karjala et al.

(Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2.008), 66ª, 887-891) como se muestra en la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, para calcular los valores ZSVR (por sus siglas en inglés). Haciendo referencia a la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, el valor M_{w-gpc} (g/mol) se determina usando el método GPC (por sus siglas en inglés) como se define inmediatamente a continuación.

5 Determinación de M_{w-gpc}

Para obtener los valores M_{w-gpc} , el sistema cromatográfico consiste en un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o en un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimentos de la columna y del carrusel se operan a 140°C. Las tres columnas de Mezcla-B de 10- μ m de Polymer Laboratories se usan con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de butilato de hidroxitolueno antioxidante (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 4 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columnas del GPC (por sus siglas en inglés) se realiza con veintiún estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecho adquiridos en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares máximos de estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 20, como se muestra en la Figura 20.

Con 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 del peso molecular logarítmico en función del volumen de elución. Los cálculos del peso molecular equivalente del polietileno se realizan usando el programa informático TriSEC Versión 3.0 de Viscotek. La precisión del peso molecular promedio en peso M_w es excelente en < 2,6 %.

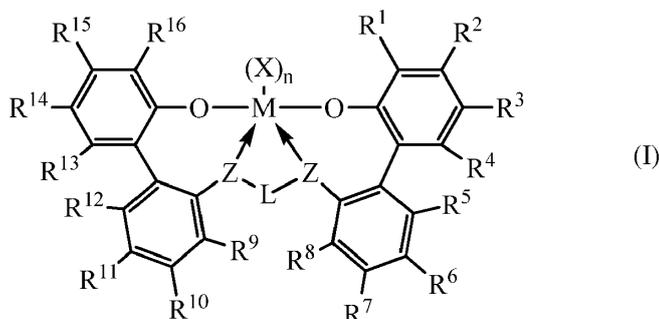
Caracterización del polímero. Las temperaturas de fusión (T_m) y de transición vítrea (T_g) de los polímeros se midieron por calorimetría de barrido diferencial (Q2000 DSC, TA Instruments, Inc.). Primero, las muestras se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 200°C usando la función "Jump to". Después de mantenerlas a esta temperatura durante 4 min, las muestras se enfriaron a -90°C a 10°C/min, se mantuvieron durante 4 min, y luego se calentaron de nuevo a 200°C. La información de la distribución de peso molecular (M_w , M_n) se determinó mediante análisis en un cromatógrafo de permeación de gel de alta temperatura de dilución asistido por un robot construido por Dow (RAD-GPC, por sus siglas en inglés). Las muestras de polímero se disolvieron durante 90 minutos a 160°C a una concentración de 5-7 mg/ml en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, por sus siglas en inglés) estabilizado por 300 ppm de BHT (por sus siglas en inglés) en viales tapados mientras se agitaba. Luego se diluyeron a 1 mg/ml inmediatamente antes de inyectar una alícuota de 400 μ l de la muestra. El GPC (por sus siglas en inglés) usó dos (2) columnas de MIXED-B de gel 10 de μ m (300 mm x 10 mm) a un caudal de 2,0 ml/minuto a 150°C. La detección de las muestras se realizó usando un detector IR4 de PolyChar en modo de concentración. Se usó una calibración convencional de estándares estrechos de poliestireno (PS, por sus siglas en inglés), con unidades aparentes ajustadas a un homo-polietileno (PE) usando coeficientes conocidos de Mark-Houwink para el PS (por sus siglas en inglés) y para el PE (por sus siglas en inglés) en TCB (por sus siglas en inglés) a esta temperatura. Para determinar la incorporación del 1-octeno, las muestras de polímero se disolvieron a una concentración de 30 mg/ml en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C durante 1 hora mientras se agitaban. Se depositó una parte alícuota de 100 μ l de cada disolución de polímero/TCB en células individuales en una oblea de silicio personalizada a 160°C bajo inertización de nitrógeno. La oblea se mantuvo a 160°C durante 45 minutos, luego se retiró del calor, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego se analizó la oblea usando un espectrómetro infrarrojo ESP 670 FT-IR de Nicolet Nexus. Se determinó el % en moles del 1-octeno en cada muestra tomando una relación del área del CH_3 (Número de onda 1.382,7-1.373,5) al área del CH_2 (Número de onda 1.525-1.400), y normalizando a una curva estándar generada a través del análisis por RMN de estándares del polímero de etileno-co-1-octeno.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno que comprende:

polimerizar etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de uno o más primeros sistemas de catalizador y opcionalmente uno o más segundos sistemas de catalizador en un sistema de reactor doble o en un sistema de reactor múltiple, en donde el primer sistema de catalizador comprende;

(a) uno o más procatalizadores que comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I):



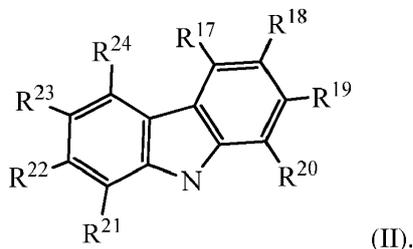
en donde:

M es titanio, circonio, o hafnio, estando cada uno de ellos 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; y cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o dos X se cogen juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), o P-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); y L es hidrocarbilenio de (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenio de (C₃-C₄₀), en donde el hidrocarbilenio de (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a la que L está unido) y el heterohidrocarbilenio de (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenio de (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

cada R^C es independientemente hidrocarbilo de (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo de (C₁-C₃₀); y

y cada R^N es hidroxicarbilo de (C₁-C₃₀) o está ausente; y

R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidroxicarbilo de (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo de (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 el mismo;



en donde R¹⁷⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en el mismo grupo que R¹⁻¹⁶ y

cuando R²² es H, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 alógeno; o

cuando R¹⁹ es H, entonces R²² es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (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 R^8 es H, entonces R^9 es un hidrocarbilo de (C_1-C_{40}) ; heterohidrocarbilo de (C_1-C_{40}) ;

$Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COOC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ o átomo de halógeno; o

5 cuando R^9 es H, entonces R^8 es un hidrocarbilo de (C_1-C_{40}) ; heterohidrocarbilo de (C_1-C_{40}) ;

$Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COOC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ o átomo de halógeno; y

opcionalmente, se pueden combinar 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}) en estructuras anulares, teniendo dichas estructuras anulares de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualesquiera átomos de hidrógeno,

10 cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COOC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, hidrocarbilenos, y heterohidrocarbilenos están independientemente no sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes R^S .

15 cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, alquilo de (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 cogen juntos para formar un grupo alquileo de (C_1-C_{18}) no sustituido, en donde cada R es independientemente un alquilo de (C_1-C_{18}) no sustituido; y

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

20 2. El proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno según la reivindicación 1, en donde Z es O.

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

Ecuación 1

Figura 1

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

Ecuación 2

Figura 2

$$\left[\frac{IV_{\text{Muestra, i}}}{IV_{\text{Referencia lineal, j}}} \right]_{M_{i=j}}^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2}$$

Ecuación 3

Figura 3

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

Ecuación 4

Figura 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

Figura 5

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

Ecuación 6

Figura 6

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área LS}}{\text{Área Conc.}}$$

Ecuación 7

Figura 7

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área DP}}{\text{Área Conc.}}$$

Ecuación 8

Figura 8

$$Mw_{CC} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i$$

Ecuación 9

Figura 9

$$[\eta]_{CC} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i$$

Ecuación 10

Figura 10

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{CC}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,CC}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right]$$

Ecuación 11

Figura 11

$$\text{Resolution} = \frac{\text{Temperatura máxima del 1475a NIST-Temperatura máxima del hexacontano}}{\text{Ancho de media altura del 1475a NIST + Ancho de media altura del Hexacontano}}$$

Ecuación 12

Figura 12

$$CDC = \frac{\text{Índice Distribución del Comonómero}}{\text{Factor de forma de Distribución del Comonómero}} = \frac{\text{Índice Distribución del Comonómero}}{\text{Ancho medio/Dev Estándar}} \times 100$$

Ecuación 13

Figura 13

$$\int_{35}^{119.0} w_T(T) dT = 1$$

Ecuación 14

Figura 14

$$\int_{35}^{T_{mediana}} w_T(T) dT = 0.5$$

Ecuación 15

Figura 15

$$\ln(1 - \text{contenido comonómero}) = -\frac{207.26}{273.12 + T} + 0.5533$$

$$R^2 = 0.997$$

Ecuación 16

Figura 16

$$\text{Desv. Estándar} = \sqrt{\sum_{35.0}^{119.0} (T - T_p)^2 * W_T(T)}$$

Ecuación 17

Figura 17

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

Ecuación 18

Figura 18

$$\eta_{0L} = 2.29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}$$

Ecuación 19

Figura 19

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

Ecuación 20

Figura 20