

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 574**

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/US2013/073982**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14105415**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13811739 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2938649**

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

30 Prioridad:

27.12.2012 US 201261746242 P

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

18.11.2019

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 2 731 574 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

Referencia a las solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE.UU. núm. 61/746.242, presentada el 27 de diciembre de 2012.

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros a base de olefina tales como polietileno y/o polipropileno se producen por medio de varios sistemas catalíticos. La selección de dicho sistema catalítico usado en el proceso de polimerización de los polímeros a base de olefina es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de dichos polímeros a base de olefina.

15 El polietileno se conoce por el uso en la fabricación de una amplia variedad de artículos. El proceso de polimerización de polietileno puede variarse en un número de sentidos para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes que tienen diferentes propiedades físicas que dan las diversas resinas adecuadas para usar en diferentes aplicaciones. Se sabe generalmente que el polietileno puede producirse en reactor tipo bucle en fase de disolución en que el monómero de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa olefina, que tienen típicamente de 3 a 10 átomos de carbono, se circulan en presencia de uno o más sistemas catalíticos bajo presión alrededor de un reactor tipo bucle mediante una bomba de circulación. Los monómeros de etileno y
20 opcionalmente uno o más comonómeros están presentes en un diluyente líquido, tal como un alcano o isoalcano, por ejemplo isobutano. También puede añadirse hidrógeno al reactor. Los sistemas catalíticos para producir polietileno pueden comprender típicamente un sistema catalítico a base de cromo, un sistema catalítico de Ziegler Natta y/o un sistema catalítico molecular (o metalloceno o no metalloceno). Los reactivos en el diluyente y el sistema catalítico se circulan a una temperatura de polimerización elevada alrededor del reactor tipo bucle produciendo así homopolímero y/o copolímero de polietileno dependiendo de si están presentes o no uno o más comonómeros. O de forma periódica o continua, parte de la mezcla de reacción, que incluye el producto de polietileno disuelto en el diluyente, junto con etileno no reaccionado y uno o más comonómeros opcionales, se elimina del reactor tipo bucle. La mezcla de reacción cuando se elimina del reactor tipo bucle puede procesarse para eliminar el producto de polietileno desde el diluyente y los reactivos no reaccionados, con el diluyente y los reactivos no reaccionados
25 reciclándose típicamente de vuelta al reactor tipo bucle. De forma alternativa, la mezcla de reacción puede enviarse a un segundo reactor, p.ej., reactor tipo bucle, conectado en serie al primer reactor tipo bucle donde puede producirse una segunda fracción de polietileno.

30 El documento WO 2011/146044 se refiere a un proceso que polimeriza de forma selectiva etileno en presencia de una alfa-olefina, y a un complejo de ligando metálico (precatalizador) y catalizador útil en dicho proceso, y a composiciones relacionadas.

35 A pesar de los esfuerzos en investigación en el desarrollo de sistemas catalíticos adecuados para la poliolefina, tales como polietileno y/o polipropileno, polimerización, hay todavía una necesidad de un pro-catalizador y un sistema catalítico que muestra alta selectividad hacia el etileno a mayores temperaturas de reacción; por consiguiente, facilitando la producción de polímeros de mayor peso molecular a temperaturas de reacción relativamente mayores.
40 De forma adicional, a pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de poliolefinas, tal como polietileno y/o polipropileno, con propiedades mejoradas, hay aún una necesidad de un polietileno que tenga propiedades mejoradas.

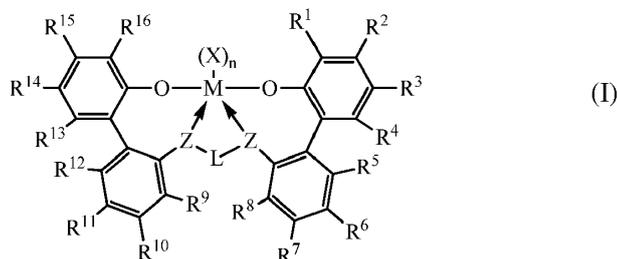
Compendio de la invención

45 La actual invención proporciona procatalizadores y sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas, polímeros a base de olefina polimerizados con ellos, y el proceso para producir los mismos.

En una realización, la invención actual proporciona un proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno que comprenden polimerizar etileno opcionalmente con una o más α -olefinas en presencia de uno o más primeros sistemas catalíticos y opcionalmente uno o más segundos sistemas catalíticos en un único reactor, en el que el primer sistema catalítico comprende;

50

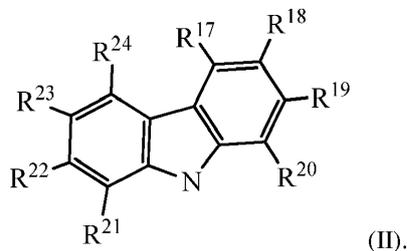
(a) uno o más procatalizadores que comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I):



en el que:

M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en el que 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 toman juntas para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en total, neutro; y cada Z es independientemente O, S, N hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o P hidrocarbilo (C₁-C₄₀); y L es hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀), en el que el hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una parte que comprende una estructura conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I) (al que está unido L) y el heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una parte que comprende una estructura conectora de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos Z en la Fórmula (I), en la que cada uno de los 3 a 10 átomos de la estructura conectora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o independientemente es O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), en el que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o está ausente; y

R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y una combinación de los mismos; y, en el que al menos R¹, R¹⁶, o ambos constituyen la fórmula (II), y preferiblemente R¹ y R¹⁶ son iguales;



en el que R¹⁷⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y una combinación de los mismos; y

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

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

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

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

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

opcionalmente dos o más grupos R (por ejemplo, de R⁹⁻¹⁵, R⁹⁻¹³, R⁹⁻¹², R²⁻⁸, R⁴⁻⁸, R⁵⁻⁸) pueden combinarse en

estructuras anulares, teniendo dichas estructuras anulares de 3 a 50 átomos en el anillo que excluye cualquier átomo de hidrógeno;

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

Cada R^{S} es independientemente un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) no sustituido, $\text{F}_3\text{C}-$, $\text{FCH}_2\text{O}-$, $\text{F}_2\text{HCO}-$, $\text{F}_3\text{CO}-$, $\text{R}_3\text{Si}-$, $\text{R}_3\text{Ge}-$, $\text{RO}-$, $\text{RS}-$, $\text{RS}(\text{O})-$, $\text{RS}(\text{O})_2-$, $\text{R}_2\text{P}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{NC}-$, $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$, $\text{ROC}(\text{O})-$, $\text{RC}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, o $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})-$, o dos de los R^{S} se toman juntos para formar un alquileo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) no sustituido, en el que cada R es independientemente un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) no sustituido; y

- 10 (b) uno o más cocatalizadores; en el que la relación del número total de moles del uno o más complejos 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 propósito de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no está limitada a las disposiciones e instrumentalizaciones precisas mostradas.

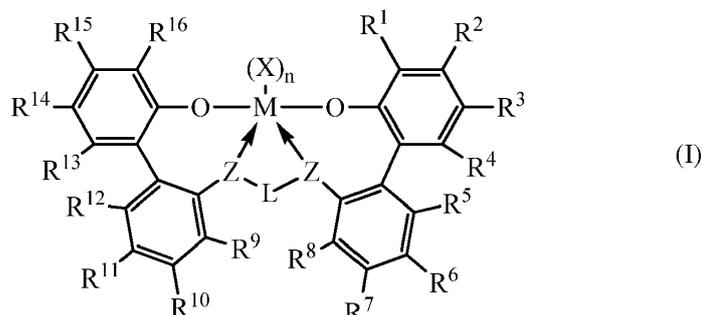
- 15 Las Figs. 1-20 ilustran las Fórmulas 1-20, respectivamente.

Descripción detallada de la invención

Se proporciona un proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno con un sistema catalítico que comprende un componente procatalítico y un componente cocatalítico.

Componente pro-catalítico

- 20 El componente procatalítico comprende un complejo metal-ligando de fórmula (I):



en el que:

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

- 25 n es un número entero de 0 a 3, y en el que cuando n es 0, X está ausente; y

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

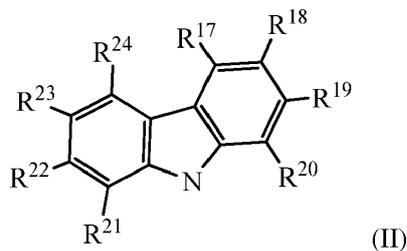
X y n se eligen de tal forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y

cada Z es independientemente O, S, N hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), o P hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$); y

- 30 L es hidrocarbilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) o heterohidrocarbilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$), en el que el hidrocarbilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) tiene una parte que comprende una estructura conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono uniendo los átomos Z en la fórmula (I) (al que está unido L) y el heterohidrocarbilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) tiene una parte que comprende una estructura conectora de 3 átomos a 10 átomos que unen los átomos Z en la Fórmula (I), en el que cada uno de los 3 a 10 átomos de la estructura conectora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) es independientemente un átomo de carbono o independientemente es O, S, $\text{S}(\text{O})$, $\text{S}(\text{O})_2$, $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C}})_2$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$ o $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$, en el que independientemente cada R^{C} es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$), cada R^{P} es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$); y cada R^{N} es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$) o está ausente; y

- 40 R^{1-24} se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), heterohidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C} , SR^{C} , NO_2 , CN , CF_3 , $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{NC}(\text{O})-$, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y una combinación de los mismos.

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



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

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

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

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

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

20 opcionalmente dos o más grupos R (de R⁹⁻¹³ o R⁴⁻⁸) pueden combinarse en estructuras anulares, con dichas estructuras anulares que tienen de 3 a 50 átomos en el anillo que excluye cualquier átomo de hidrógeno.

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^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R^S; y

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

30 Opcionalmente dos o más grupos R (de R²⁰⁻²⁴) pueden combinarse en estructuras anulares, con dichas estructuras anulares que tienen de 3 a 50 átomos en el anillo que excluye cualquier átomo de hidrógeno.

35 Como se menciona anteriormente, la presente invención emplea uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I), que se describe en la presente memoria usando terminología del grupo químico convencional. Cuando se usa para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono (p.ej., alquilo (C₁-C₄₀)), la expresión entre paréntesis (C₁-C₄₀) puede representarse por la forma "(C_x-C_y)," que significa que la versión no sustituida del grupo químico comprende de un número x de átomos de carbono a un número y de átomos de carbono, en el que 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. Por consiguiente, por ejemplo, un alquilo (C₁-C₄₀) no sustituido contiene de 1 a 40 átomos de carbono (x = 1 e y = 40). Cuando el grupo químico está sustituido por uno o más sustituyentes R^S que contienen átomos de carbono, el grupo químico (C_x-C_y) sustituido puede comprender más de y átomos de carbono totales; es decir, el número total de átomos de carbono del (de los) sustituyente(s) que contiene(n) átomos de carbono-grupo químico (C_x-C_y) sustituido es igual a y más la suma del número de átomos de carbono de cada uno del (de los) sustituyente(s) que contiene(n) átomo de carbono. Cualquier átomo de un grupo químico que no está especificado en la presente memoria se entiende que es un átomo de hidrógeno.

45 En algunas realizaciones, cada uno de los grupos químicos (p.ej., X, L, R¹⁻²⁴, etc.) del complejo metal-ligando de fórmula (I) puede estar no sustituido, es decir, puede definirse sin el uso de un sustituyente R^S, con tal que se satisfagan las condiciones mencionadas anteriormente. En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo metal-ligando de fórmula (I) contiene 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). Donde el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R^S, cada R^S independientemente se une a un grupo químico sustituido igual o diferente. Cuando dos o más R^S están unidos a un grupo químico igual, están independientemente unidos a un átomo de carbono o heteroátomo igual o diferente, como puede ser el caso, en el mismo grupo químico hasta y que incluye la persustitución del grupo químico.

El término "persustitución" indica que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, como puede ser el caso, se sustituye por un sustituyente (p.ej., R^S). El término "polisustitución" significa que cada uno de al menos dos, aunque no todos, los átomos de hidrógeno (H) unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, como puede ser el caso, se sustituye por un sustituyente (p.ej., R^S). Los sustituyentes alquileo (C₁-C₁₈) y alquileo (C₁-C₈) son especialmente útiles para formar grupos químicos sustituidos que son análogos bicíclicos o tricíclicos, como puede ser el caso, de grupos químicos no sustituidos monocíclicos o bicíclicos correspondientes.

Como se usa en la presente memoria, el término "hidrocarbilo" (C₁-C₄₀) significa un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y el término "hidrocarbilenilo" (C₁-C₄₀) significa un diradical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, en el que cada radical y diradical hidrocarbonado es independientemente aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (que incluye mono- y poli-cíclico, policíclico condensado y no condensado, que incluye bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y diradical hidrocarbonado es independientemente igual que o diferente de otro radical o diradical hidrocarbonado, respectivamente, e independientemente está no sustituido o sustituido por uno o más R^S.

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

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

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

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

Ejemplos de hidrocarbilenilo (C₁-C₄₀) son arileno (C₆-C₄₀) no sustituido o sustituido, cicloalquilenilo (C₃-C₄₀) y alquilenilo (C₁-C₄₀) (p.ej., alquilenilo (C₁-C₂₀)). En algunas realizaciones, los di-radicales están en un mismo átomo de carbono (p.ej., -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes, (es decir, 1,2-diradicales), o están separados por uno, dos o más átomos de carbono intermedios (p.ej., los respectivos 1,3-diradicales, 1,4-diradicales, etc.). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4-, o un alfa, omega-diradical, y más preferiblemente un 1,2-diradical. El alfa, omega-diradical es un diradical que tiene una estructura de carbono de máximo espaciado entre los carbonos radicales. Se prefiere más una versión 1,2-diradical, 1,3-diradical o 1,4-diradical de arileno (C₆-C₁₈), cicloalquilenilo (C₃-C₂₀) o alquilenilo (C₂-C₂₀).

El término "alquilenilo" (C₁-C₄₀) significa un diradical de cadena lineal o cadena ramificada, saturado (es decir, los radicales no están en átomos anulares) de 1 a 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido por uno o

más R^S. Ejemplos de alquileo (C₁-C₄₀) no sustituido son alquileo (C₁-C₂₀) no sustituido, que incluye 1,2-alquileo (C₂-C₁₀) no sustituidos; 1,3-alquileo (C₃-C₁₀); 1,4-alquileo (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 (C₁-C₄₀) sustituido son alquileo (C₁-C₂₀) sustituido, -CF₂-, -C(O)- y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un 6,6-dimetil sustituido normal-1,20-eicosileno). Como se menciona anteriormente dos R^S pueden tomarse juntos para formar alquileo (C₁-C₁₈), ejemplos de alquileo (C₁-C₄₀) sustituido también incluyen 1,2-bis(metileno)ciclopentano, 1,2-bis(metileno)ciclohexano, 2,3-bis(metileno)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metileno)biciclo[2.2.2]octano.

El término "cicloalquileo" (C₃-C₄₀) significa un diradical cíclico (es decir, los radicales están en átomos anulares) de 3 a 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido por uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquileo (C₃-C₄₀) no sustituido son 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno, y 1,2-ciclohexileno. Ejemplos de cicloalquileo (C₃-C₄₀) sustituido son 2-oxo-1,3-ciclopropileno y 1,2-dimetil-1,2-ciclohexileno.

El término "heterohidrocarbilo" (C₁-C₄₀) significa un radical heterohidrocarbano de 1 a 40 átomos de carbono y el término "heterohidrocarbilo" (C₁-C₄₀) significa un diradical heterohidrocarbano de 1 a 40 átomos de carbono, y cada heterohidrocarbano independientemente tiene 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 el que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o está ausente (p.ej., ausente cuando N comprende -N= o N sustituido con tri-carbono). El radical heterohidrocarbano y cada uno de los diradicales de heterohidrocarbano están independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque está preferiblemente en un átomo de carbono cuando se une a un heteroátomo en la fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo. Cada heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) y heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) independientemente es no sustituido o sustituido (por uno o más R^S), aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (que incluye mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada uno es respectivamente el mismo o diferente el uno del otro.

Preferiblemente, el heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) es independientemente heteroalquilo (C₁-C₄₀) no sustituido o sustituido, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S(O)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-Ge(R^C)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-N(R^N)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-P(R^P)-, heterocicloalquilo (C₂-C₄₀), heterocicloalquilo (C₂-C₁₉)- alquileo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀)-heteroalquileo (C₁-C₁₉), heterocicloalquilo (C₂-C₁₉)-heteroalquileo (C₁-C₂₀), heteroarilo (C₁-C₄₀), heteroarilo (C₁-C₁₉)-alquileo (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₂₀)-heteroalquileo (C₁-C₁₉), o heteroarilo (C₁-C₁₉)-heteroalquileo (C₁-C₂₀). El término "heteroarilo" (C₄-C₄₀) significa un radical hidrocarbonado heteroaromático, mono-, bi- o tricíclico, no sustituido o sustituido (por uno o más R^S) de 1 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 4 heteroátomos y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en el que los 2 o 3 anillos están independientemente condensados o no condensados y al menos uno de los 2 o 3 anillos es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (p.ej., heteroarilo (C₄-C₁₂))) se definen de una manera análoga. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene de 1 a 4 átomos de carbono y de 4 a 1 heteroátomos, respectivamente, siendo cada heteroátomo O, S, N o P, y preferiblemente O, S o N. Ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático anular 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 radical hidrocarbonado heteroaromático anular de 6 miembros son piridina-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico es preferiblemente un sistema anular 5,6- o 6,6- condensado. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema anular 5,6- condensado son indol-1-ilo; y benzimidazol-1-ilo. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema anular 6,6- condensado son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico es preferiblemente un sistema anular 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6-; o 6,6,6- condensado. Un ejemplo del sistema anular 5,6,5 condensado es 1,7-dihidropirrol[3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema anular 5,6,6- condensado es 1-H-benzo[f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema anular 6,5,6- condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema anular 6,6,6- condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema anular 6,6,6- condensado es acridin-9-ilo.

En algunas realizaciones el heteroarilo (C₄-C₄₀) es carbazolilo 2,7-disustituido o carbazolilo 3,6-disustituido, más preferiblemente en el que cada R^S es independientemente fenilo, metilo, etilo, isopropilo o butilo terciario, aún más preferiblemente 2,7-di(butilo terciario)-carbazolilo, 3,6-di(butilo terciario)-carbazolilo, 2,7-di(octilo terciario)-carbazolilo, 3,6-di(octilo terciario)-carbazolilo, 2,7-difenilcarbazolilo, 3,6-difenilcarbazolilo, 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo o 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo.

Los grupos heteroalquilo y heteroalquileo mencionados anteriormente son radicales o diradicales de cadena lineal o ramificada saturados, respectivamente, que contienen (C₁-C₄₀) átomos de carbono, o menos átomos de carbono como puede ser el caso, y uno o más de los heteroátomos Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O) y S(O)₂ como se define anteriormente, en el que cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileo independientemente están no sustituidos o sustituidos por uno o más R^S.

Ejemplos de heterocicloalquilo (C₂-C₄₀) no sustituidos son heterocicloalquilo (C₂-C₂₀) no sustituido, heterocicloalquilo

(C₂-C₁₀) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

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

10 A menos que se indique otra cosa en la presente memoria el término "heteroátomo" significa O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en el que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o está ausente (ausente cuando N comprende -N=). Preferiblemente no hay átomo de germanio (Ge) en el compuesto o complejo de la invención.

Preferiblemente, no hay enlaces O-O, S-S u O-S, distintos de enlaces O-S en un grupo funcional diradical 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 u O-S, distintos de enlaces O-S en un grupo funcional diradical S(O) o S(O)₂, en el complejo metal-ligando de fórmula (I).

15 El término "saturado" significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y dobles enlaces (en grupos que contienen heteroátomo) carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido por uno o más sustituyentes R^S, uno o más dobles y/o triples enlaces pueden o no estar opcionalmente presentes en sustituyentes R^S. El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y dobles enlaces (en grupos que contienen heteroátomo) carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, que no incluyen ningún doble enlace que puede estar presente en sustituyentes R^S, si los hay, o en anillos (hetero)aromáticos, si los hay.

20 M es titanio, zirconio o hafnio. En una realización, M es zirconio o hafnio, y en otra realización M es hafnio. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación formal +2, +3, o +4. En algunas realizaciones, n es 0, 1, 2 o 3. Cada X es independientemente es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico. X y n se eligen en tal forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, 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 hidrocarbilo (C₁-C₄₀), carbanión heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, sulfato, HC(O)O⁻, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)C(O)O⁻, HC(O)N(H), hidrocarbilo (C₁-C₄₀)C(O)N(H), hidrocarbilo (C₁-C₄₀)C(O)N(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))⁻, R^KR^LB⁻, R^KR^LN⁻, R^KO⁻, R^KS⁻, R^KR^LP⁻ o R^MR^KR^LSi⁻, en el que cada R^K, R^L y R^M es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o R^K y R^L se toman juntos para formar un hidrocarbilo (C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) y R^M es como se define anteriormente.

35 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 el que cada R^X es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), [hidrocarbilo (C₁-C₁₀)]₃Si, [hidrocarbilo (C₁-C₁₀)]₃Si hidrocarbilo (C₁-C₁₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) y cada R^K y R^L es independientemente como se define anteriormente.

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

45 En algunas realizaciones hay al menos dos X y los dos X se toman juntos para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. En una realización, el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en el que cada R^D es independientemente H, alquilo (C₁-C₆) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones el ligando bidentado es un ligando monoaniónico-mono(base de Lewis). El ligando monoaniónico-mono(base de Lewis) puede ser un 1,3-dionato de fórmula (D): R^E-C(O⁻)=CH-C(=O)-R^E (D), en el que cada R^D es independientemente H, alquilo (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 hidrocarbilo (C₂-C₄₀), dicarbanión heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), fosfato o sulfato.

55 Como se menciona anteriormente, el número y la carga (neutro, monoaniónico, dianiónico) 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 el que cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2-

dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; o cloro. En algunas realizaciones n es 2 y cada X es el mismo.

En algunas realizaciones al menos dos X son diferentes. En algunas realizaciones n es 2 y cada X es uno diferente de metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; y cloro.

5 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 una tercera X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones n es 2 y dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es 2,2-dimetil-2-silapropano-1,3-diilo o 1,3-butadieno.

10 Cada Z es independientemente O, S, N hidrocarbilo (C_1-C_{40}), o P hidrocarbilo (C_1-C_{40}). En algunas realizaciones cada Z es diferente. En algunas realizaciones una Z es O y una Z es NCH_3 . En algunas realizaciones una Z es O y una Z es S. En algunas realizaciones una Z es S y una Z es N hidrocarbilo (C_1-C_{40}) (p.ej., NCH_3). 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 hidrocarbilo (C_1-C_{40}) (p.ej., NCH_3). En algunas realizaciones al menos una, y en algunas realizaciones cada Z es P hidrocarbilo (C_1-C_{40}) (p.ej., PCH_3).

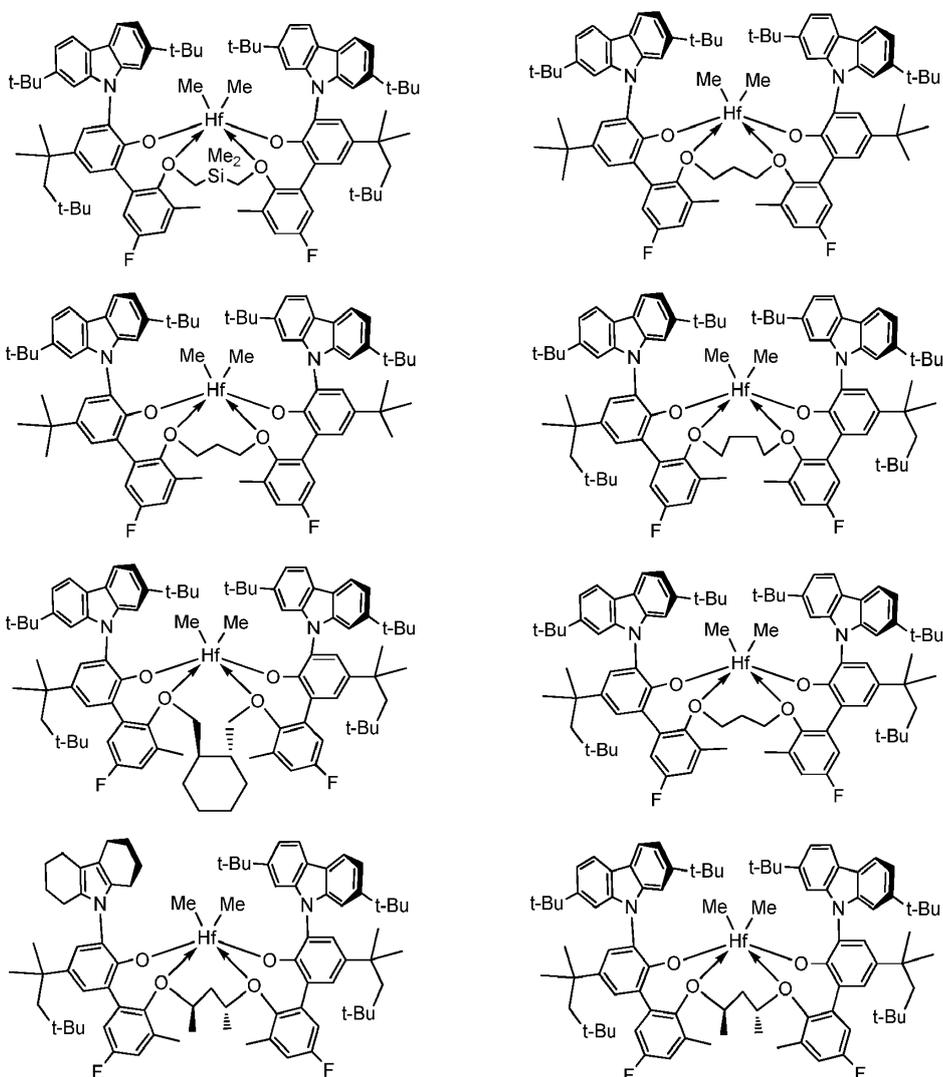
15 L es hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) o heterohidrocarbilenilo (3 a 40 átomos, en el que dicho átomo no es H), en el que el hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) tiene una parte que comprende una estructura conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I) (a la que está unida L) y el heterohidrocarbilenilo (3 a 40 átomos, en el que dicho átomo no es H) tiene una parte que comprende una estructura conectora de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos Z en la fórmula (I), en el que cada uno de los 3 a 10 átomos de la estructura conectora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (3 a 40 átomos, en el que dicho átomo no es H) es independientemente un átomo de carbono o heteroátomo, en el que 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 el que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{30}), cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{30}); y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{30}) o está ausente. En algunas realizaciones L es el hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}). Preferiblemente la parte mencionada anteriormente que comprende una estructura conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono del hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) de L comprende una estructura conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 átomos de carbono a 4 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I) a la que está unida L. En algunas realizaciones L comprende la estructura conectora de 3 átomos de carbono (p.ej., L es $-CH_2CH_2CH_2-$; $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$; $-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)-$; $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$; 1,3-ciclopentano-diilo; o 1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones L comprende la estructura conectora de 4 átomos de carbono (p.ej., L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$; $-CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2-$; 1,2-bis(metileno)ciclohexano; o 2,3-bis(metileno)-biciclo[2.2.2]octano). En algunas realizaciones L comprende la estructura conectora de 5 átomos de carbono (p.ej., L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o 1,3-bis(metileno)ciclohexano). En algunas realizaciones L comprende la estructura conectora de 6 átomos de carbono (p.ej., L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o 1,2-bis(etileno)ciclohexano).

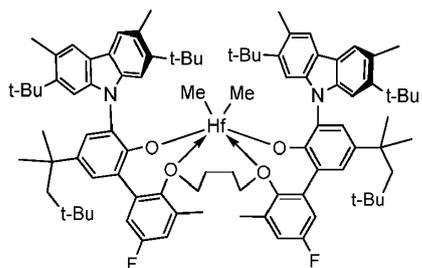
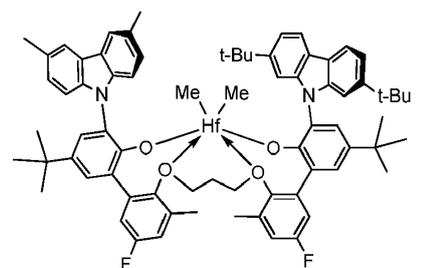
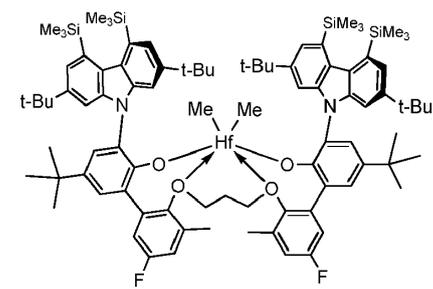
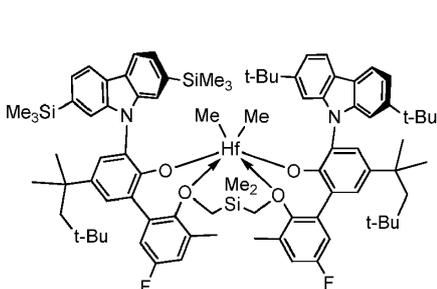
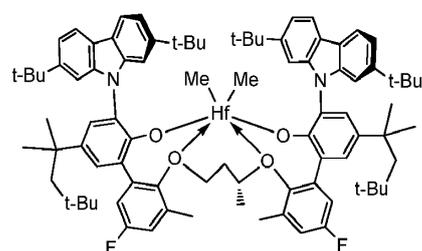
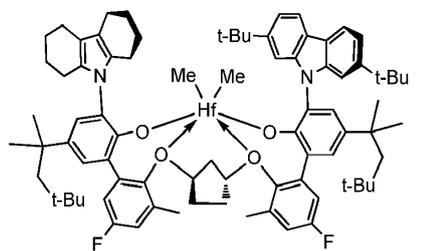
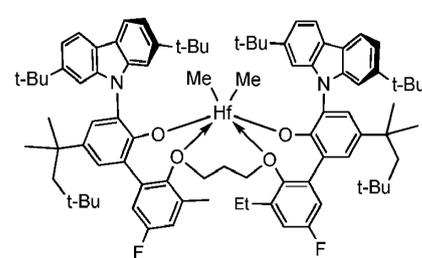
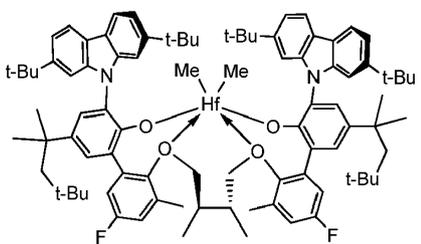
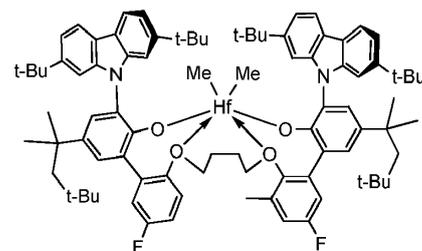
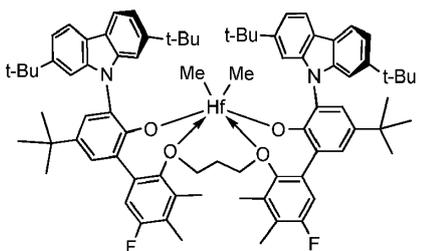
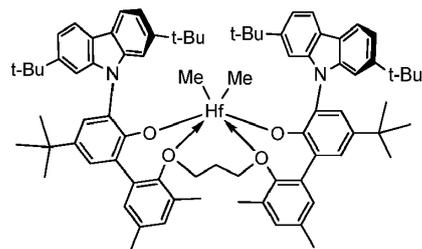
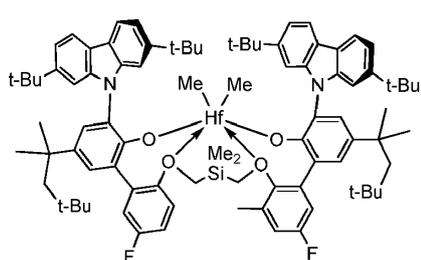
35 En algunas realizaciones, L es el hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) y el hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) de L es un hidrocarbilenilo (C_3-C_{12}), y más preferiblemente hidrocarbilenilo (C_3-C_8). En algunas realizaciones el hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) es un alquileo (C_3-C_{40}) no sustituido. En algunas realizaciones el hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) es un alquileo (C_3-C_{40}) sustituido. En algunas realizaciones el hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) es un cicloalquileo (C_3-C_{40}) no sustituido o cicloalquileo (C_3-C_{40}) sustituido, en el que cada sustituyente es independientemente R^S, en el que preferiblemente el R^S es independientemente alquilo (C_1-C_4).

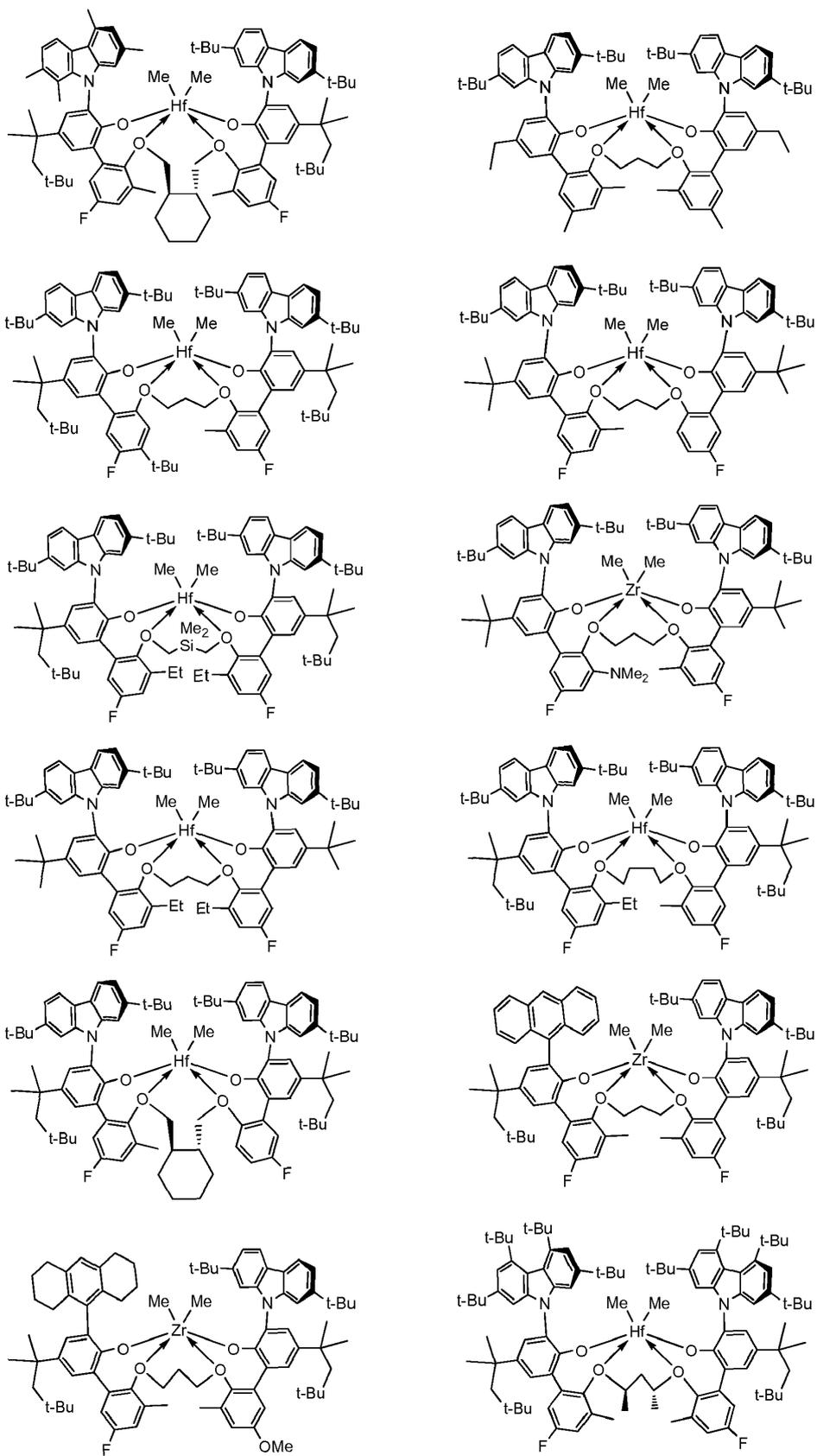
40 En algunas realizaciones L es el alquileo (C_3-C_{40}) no sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es un alquileo (C_3-C_{40}) no sustituido acíclico, y aún más preferiblemente el alquileo (C_2-C_{40}) no sustituido acíclico es, $-CH_2CH_2CH_2-$, cis $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, trans $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, o $-CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2-$. En algunas realizaciones L es trans-1,2-bis(metileno)ciclopentano, cis-1,2-bis(metileno)ciclopentano, trans-1,2-bis(metileno)ciclohexano, o cis-1,2-bis(metileno)ciclohexano. En algunas realizaciones el alquileo (C_1-C_{40})-alquileo (C_1-C_{40}) sustituido es exo-2,3-bis(metileno)biciclo[2.2.2]octano o exo-2,3-bis(metileno)-7,7-dimetilbiciclo[2.2.1]heptano. En algunas realizaciones L es el cicloalquileo (C_3-C_{40}) no sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es cis-1,3-ciclopentano-diilo o cis-1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones L es el cicloalquileo (C_3-C_{40}) sustituido, y más preferiblemente L es un alquileo (C_1-C_{40})-cicloalquileo (C_3-C_{40}) sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es el alquileo (C_1-C_{40})-cicloalquileo (C_3-C_{40}) sustituido que es exo-biciclo[2.2.2]octan-2,3-diilo.

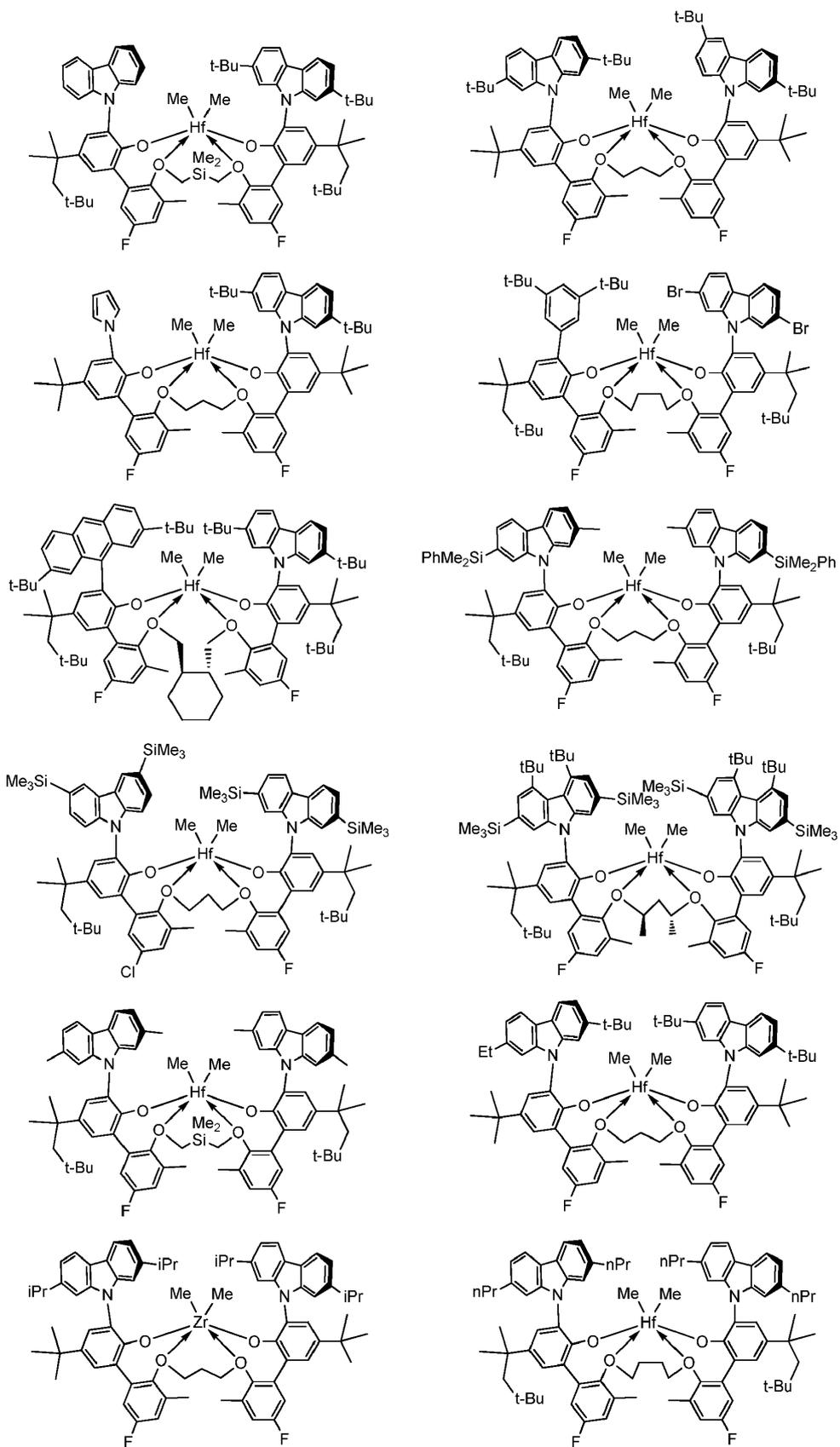
55 En algunas realizaciones L es el heterohidrocarbilenilo (3 a 40 átomos). En algunas realizaciones, la parte mencionada anteriormente que comprende una estructura conectora de 3 átomos a 6 átomos del heterohidrocarbilenilo (3 a 40 átomos) de L comprende una estructura conectora de 3 átomos a 5 átomos, y en algunas realizaciones distintas de 3 átomos a 4 átomos, que une los átomos Z en la fórmula (I) a la que está unida L. En algunas realizaciones L comprende la estructura conectora de 3 átomos (p.ej., L es $-CH_2CH_2CH(OCH_3)-$, $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$, o $-CH_2Ge(CH_3)_2CH_2-$). El " $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$ " puede denominarse en la presente memoria como un 1,3-diradical de 2,2-dimetil-2-silapropano. En algunas realizaciones L comprende la estructura conectora de 4 átomos (p.ej., L es $-CH_2CH_2OCH_2-$ o $-CH_2P(CH_3)CH_2CH_2-$). En algunas realizaciones L comprende la estructura conectora de 5 átomos (p.ej., L es $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ o $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$). En algunas realizaciones L

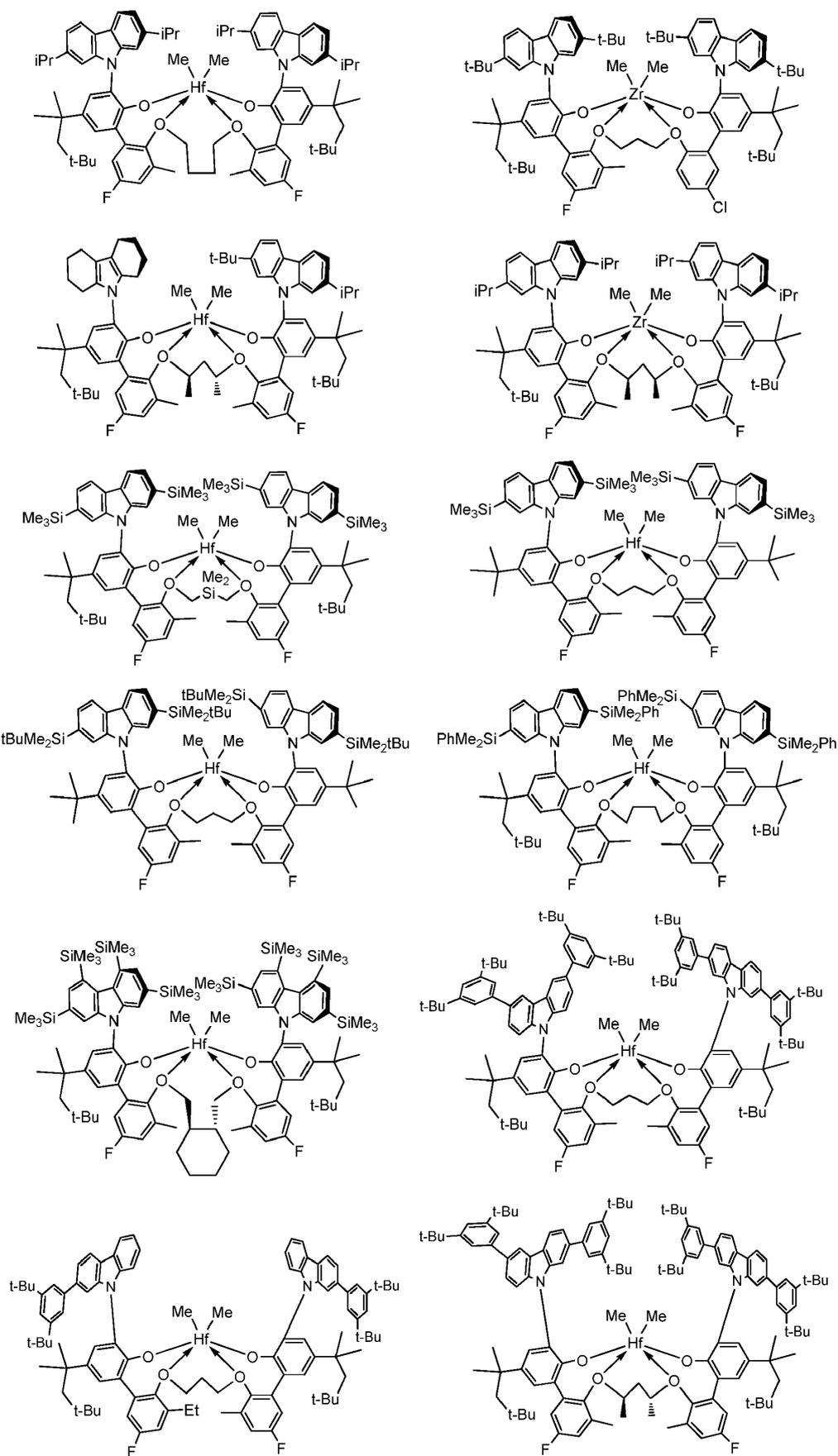
- comprende la estructura conectora de 6 átomos (p.ej., L es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). En algunas realizaciones cada uno de los de 3 a 6 átomos de la estructura conectora 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 u O-S, distintos de enlaces O-S en el grupo funcional diradical $\text{S}(\text{O})$ o $\text{S}(\text{O})_2$, en -Z-L-Z-. En algunas realizaciones distintas, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S, distintos de enlaces O-S en el grupo funcional diradical $\text{S}(\text{O})$ o $\text{S}(\text{O})_2$, en -Z-L-Z-. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenlo (3 a 40 átomos) es heterohidrocarbilenlo (3 a 11 átomos, excluyendo H), y en algunas realizaciones distintas heterohidrocarbilenlo (3 a 7 átomos). En algunas realizaciones el heterohidrocarbilenlo (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 (C₁-C₇) 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 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{tetrametileno})\text{CH}_2-$ se llama 1-silaciclopentan-1,1-dimetileno. El $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{pentametileno})\text{CH}_2-$ se llama 1-silaciclohexan-1,1-dimetileno.
- En algunas realizaciones el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo de metal-ligando de cualquiera de las siguientes fórmulas:

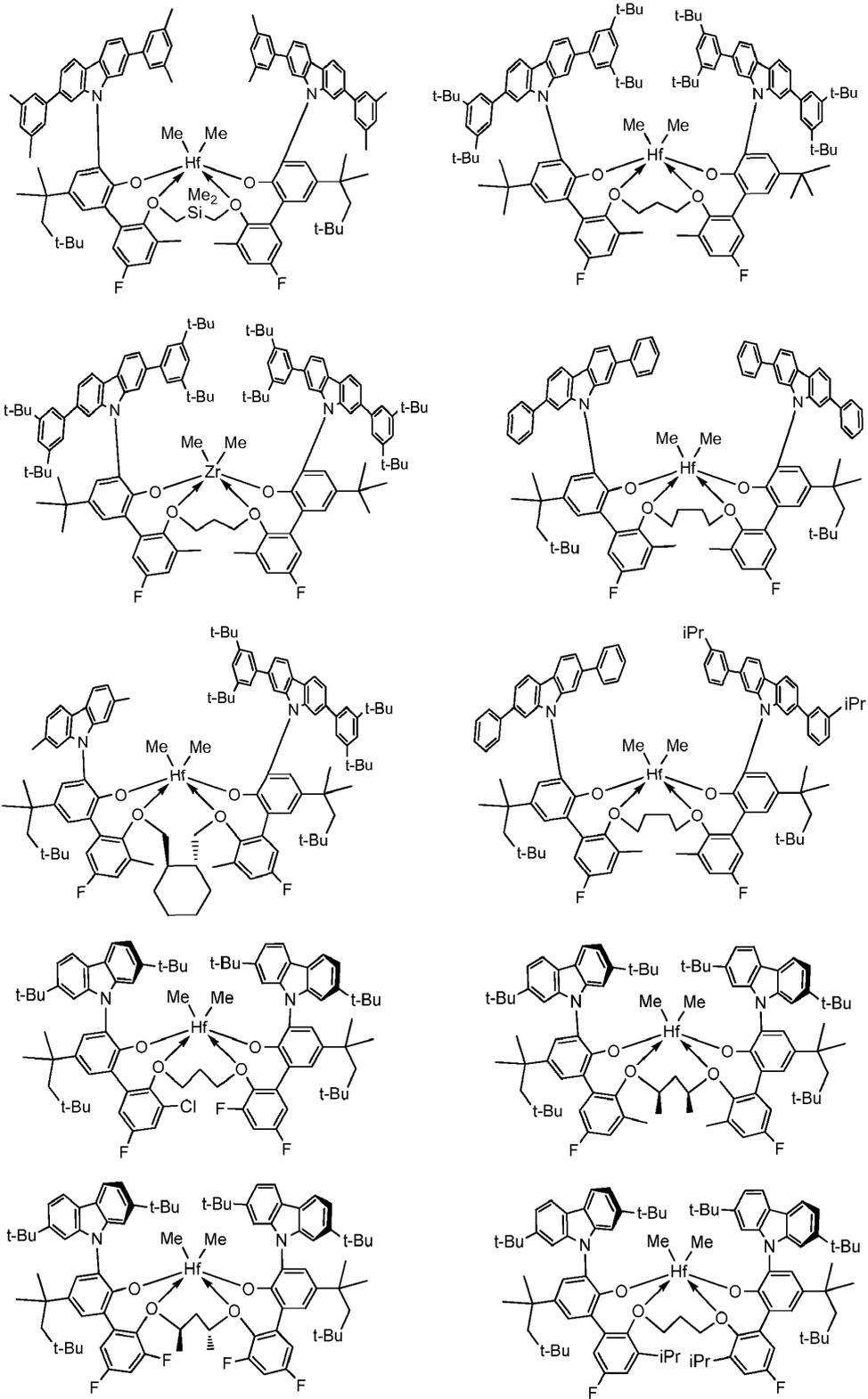


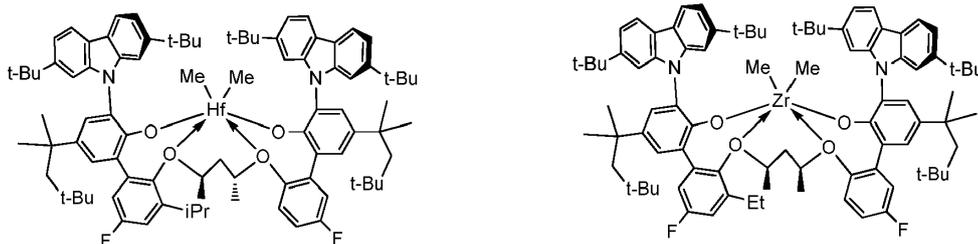






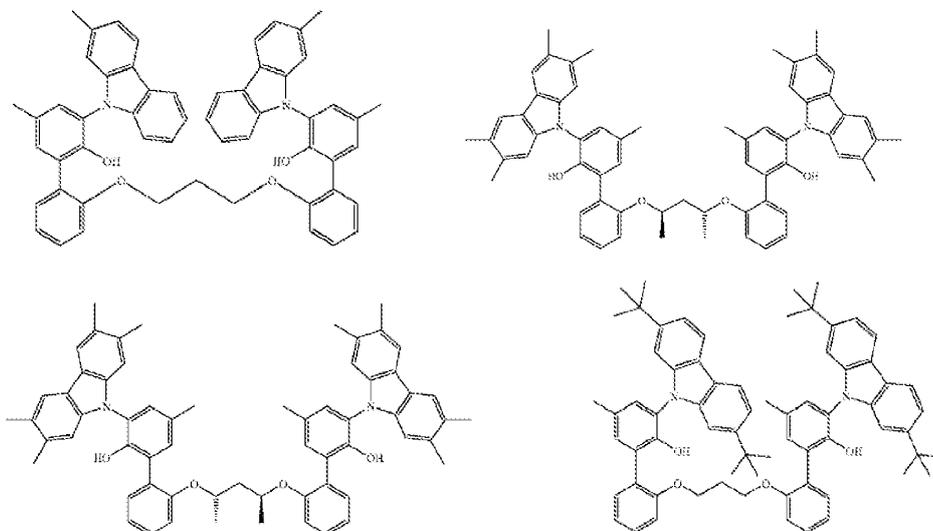






En una realización, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de cualquiera de los complejos metal-ligando como se describe anteriormente con la condición de que dicho complejo metal-ligando de fórmula (I) excluya uno o más complejos metal-ligando que contenga cualquiera de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

5



Componente co-catalítico

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 a base de metal. Los co-catalizadores de activación adecuados para usar en la presente memoria incluyen alquilaluminios; aluminosanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminosanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos formadores de iones, no poliméricos, no coordinantes (que incluye el uso de dichos compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrolisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los co-catalizadores de activación y técnicas precedentes. El término "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminosanos y sus preparados se conocen en, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos número (USPN) US 6.103.657. Ejemplos de aluminosanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, e isobutilalumoxano.

Los co-catalizadores de activación de ácido de Lewis ejemplares son compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 ejemplares son compuestos de tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro. En algunas realizaciones distintas, los compuestos metálicos del Grupo 13 son compuestos de tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro son compuestos tri(alquil (C₁-C₁₀))aluminio o tri(aril (C₆-C₁₈))boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos. En algunas realizaciones distintas, los compuestos metálicos del Grupo 13 ejemplares son tris(fluoro-fenil sustituido)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el co-catalizador de activación es un tris(hidrocarbilo (C₁-C₂₀)) borato (p.ej., tetrafluoroborato de tritilo), o un tetra(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borano de tri(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))amonio (p.ej., tetrakis(pentafluorofenil)borano de bis(octadecil)metilamonio). Como se usa en la presente memoria, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo (C₁-C₂₀) N(H)₃⁺, o N(H)₄⁺, en el que cada hidrocarbilo (C₁-C₂₀) puede ser igual o diferente.

Las combinaciones ejemplares de co-catalizadores de activación de ácido de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil (C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(aril (C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones ejemplares son combinaciones de dichas mezclas

35

de ácido de Lewis neutro con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. La relaciones de realizaciones ejemplares de números de moles de (complejo metal-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano) [p.ej., (complejo metal del Grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(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 enseñado previamente con respecto a los diferentes complejos de metal-ligando en las siguientes USPN: 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. Se describen ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados en el documento US 5.296.433. Ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuados para catalizadores de la polimerización de adición se describen en los documentos 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 los catalizadores de polimerización de adición se describen en el documento US 5.321.106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como co-catalizadores de activación para los catalizadores de la polimerización de adición se describen en el documento US 5.350.723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como co-catalizadores de activación para los catalizadores de la polimerización de adición se describen en el documento US 5.625.087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en el documento US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores se describen también en una parte del documento US 6.515.155 B1 que empieza en la columna 50, en la línea 39, y va hasta la columna 56, en la línea 55.

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

Los cocatalizadores adecuados para usar incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminoxano de metilo, además de compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles, inertes. Cocatalizadores adecuados ejemplares incluyen, aunque no están limitados a aluminoxano de metilo modificado (MMAO), bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenilo)borato (1-) amina (RIBS-2), trietilaluminio (TEA) y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, uno o más de los co-catalizadores de activación precedentes se usan en combinación los unos con los otros. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de tri(hidrocarbilo (C_1-C_4))aluminio, tri(hidrocarbilo (C_1-C_4))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

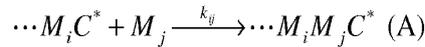
La relación del número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles del uno o más cocatalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas realizaciones distintas, al menos: 1:1000; y 10:1 o menos y en algunas realizaciones distintas, 1:1 o menos. Cuando un alumoxano solo se usa como el co-catalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplea es al menos 100 veces el número de moles del complejo metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como el co-catalizador de activación, en algunas realizaciones distintas, 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) de 0,5:1 a 10:1, en algunas realizaciones distintas de 1:1 a 6:1, en algunas realizaciones distintas, de 1:1 a 5:1. Los co-catalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades de moles aproximadamente iguales a las cantidades de moles totales de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I).

Propiedades del sistema catalítico

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

Se cree que esas interacciones estéricas para los catalizadores dan por resultado la polimerización del etileno de forma más selectiva que la alfa-olefina estéricamente mayor (u otro comonomero de olefina mayor) durante el proceso de la invención (es decir, el catalizador preferentemente polimeriza etileno en presencia de la alfa-olefina). De nuevo sin estar atados por la teoría, se cree que dichas interacciones estéricas provocan que el catalizador preparado con o a partir del complejo metal-ligando de fórmula (I) adopte una conformación que permita al etileno acceder al M sustancialmente de forma más fácil, o que adopte una conformación reactiva de forma más fácil, o ambas que permitan al catalizador que lo haga la alfa-olefina. La diferencia resultante en las velocidades de polimerización (es decir, selectividad) entre etileno y la alfa-olefina con el catalizador en el proceso de invención puede caracterizarse por la relación de reactividad r_1 .

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



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

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

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

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

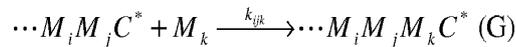
Una ecuación simplificada para la composición de comonómeros puede derivarse como se describe en George Odian, *Principles of Polymerization*, Segunda Edición, John Wiley and Sons, 1970, como sigue:

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

- 10 A partir de esta ecuación la fracción molar de comonómero en el polímero es únicamente dependiente de la fracción molar de comonómero en el medio de reacción y dos relaciones de reactividad dependiente de la temperatura definidas en términos de las constantes de velocidad de inserción como:

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

- 15 De forma alternativa, en el penúltimo modelo de copolimerización, las identidades de los dos últimos monómeros insertados en la cadena polimérica en crecimiento dictan la velocidad de inserción de monómero posterior. Las reacciones de polimerización son de la forma



y las ecuaciones de velocidad individuales son:

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

- 20 El contenido de comonómero puede calcularse (de nuevo como se describe en George Odian, Supra.) as:

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

donde X se define como:

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

y las relaciones de reactividad se definen como:

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

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

- 25 Para este modelo además la composición polimérica es una función solo de las relaciones de reactividad dependiente de temperatura y la fracción molar del comonómero en el reactor. Lo mismo es también cierto cuando la inserción inversa de comonómero o monómero puede darse o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

- 30 Las relaciones de reactividad para usar en los modelos precedentes pueden predecirse usando técnicas teóricas bien conocidas o derivadas empíricamente de los datos de polimerización reales. Se describen técnicas teóricas

adecuadas, por ejemplo, en B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Tercera Edición, Prentice-Hall, 1999 y en la Ecuación de Estado de Redlich-Kwong-Soave (RKS), *Chemical Engineering Science*, 1972, págs. 1197-1203. Pueden usarse programas informáticos disponibles comercialmente para ayudar en la derivación de relaciones de reactividad a partir de datos derivados experimentalmente. Un ejemplo de dicho programa es *Aspen Plus* de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 USA.

Por consiguiente, el proceso para producir polímeros a base de etileno según la presente invención da de forma selectiva el polietileno rico (p.ej., un polietileno de alta densidad) o segmento de polietileno rico del copolímero de poli(etileno alfa-olefina) en presencia de alfa-olefina, que está sustancialmente no polimerizados de ese modo. El proceso para producir polímeros a base de etileno emplea condiciones de polimerización de olefina. En algunas realizaciones, las condiciones de polimerización de olefina 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 ingredientes distintos. Dichos otros ingredientes incluyen, aunque no están limitados a, (i) monómeros de olefina; (ii) otro complejo metal-ligando de fórmula (I); (iii) uno o más de los sistemas catalíticos; (iv) uno o más agentes de transporte de cadena; (v) uno o más estabilizadores catalíticos; (vi) uno o más disolventes; y (vii) una mezcla de cualquiera de dos o más de los mismos.

Un catalizador particularmente preferido es uno que puede alcanzar una alta selectividad para polimerizar etileno en presencia de la alfa-olefina (C₃-C₄₀) en el proceso para producir un polímero a base de etileno, en el que la alta selectividad se caracteriza por la relación de reactividad r_1 descrita anteriormente. Preferiblemente para el proceso inventivo, la relación de reactividad r_1 es mayor que 50, más preferiblemente mayor que 100, aún más preferiblemente mayor que 150, aún más preferiblemente mayor que 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 polietileno rico producido de esa forma se aproxima a 0 por ciento en moles (% en moles).

La composición catalítica que comprende el procatalizador y uno o más cocatalizadores, como se describe en la presente invención, tiene la eficiencia catalítica en el intervalo de más de 1000.000 g de polímero por gramo de centro de metal activo; por ejemplo, de más de 2000.000 g de polímero por gramo de centro de metal activo. La eficiencia catalítica se mide en términos de la cantidad de polímero producido respecto a la cantidad catalítica usada en el proceso de polimerización en disolución, en el que 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 que 5 g/L, por ejemplo, mayor que 6 g/L, y en el que la conversión de etileno es mayor que 70 por ciento, por ejemplo, mayor que 80 por ciento, o como alternativa, mayor que 90 por ciento.

Proceso para producir procatalizador

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

Pueden introducirse variaciones en el puente con la síntesis del grupo de formación de puentes. Los ligandos específicos pueden prepararse según los esquemas generales mostrados a continuación, donde los bloques de construcción se preparan primero y después se acoplan. Hay varias formas diferentes para usar estos bloques de construcción. En una realización, generalmente, cada uno de los anillos fenilo opcionalmente sustituidos se prepara como un bloque de construcción separado. Los fenilos opcionalmente sustituidos deseados se combinan después en bloques de construcción bi-fenilo, que después se unen por puentes. En otra realización, los bloques de construcción fenilo opcionalmente sustituidos se unen por puentes y después se añaden bloques de construcción fenilo opcionalmente sustituidos adicionales para formar las estructuras biarilo unidas con puentes. Los materiales de partida o reactivos usados están generalmente disponibles comercialmente, o se preparan por medio de medios sintéticos rutinarios.

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

Los sustituyentes orgánicos habituales se han abreviado como en el siguiente sistema clave:

Me = metilo

Et = etilo

Ph = fenilo

t-Bu = butilo terciario

i-Pr = isopropilo

n-Bu = butilo

Me₂Si = dimetilsililo

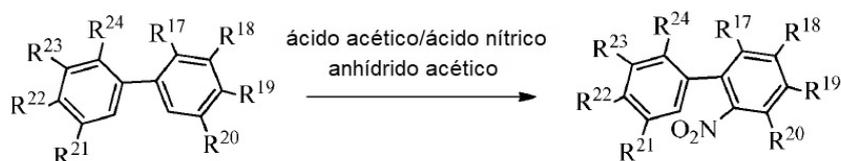
Me₃Si = trimetilsililo

Me₂PhSi = dimetilfenilsililo

5 DME = dimetoxietano

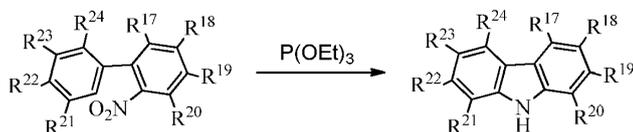
THF = tetrahidrofurano

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



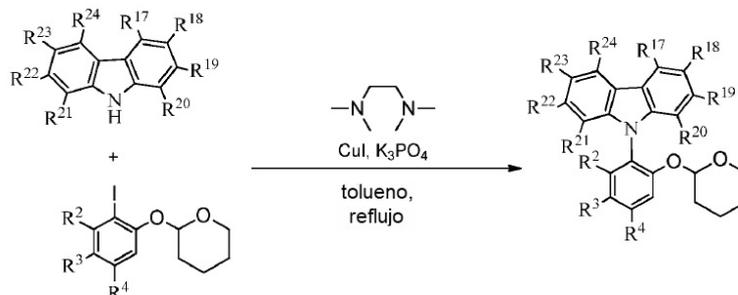
Al 1,1'-bifenilo sustituido deseado (aproximadamente 56 mmoles) se añade anhídrido acético (aproximadamente 300 mL) en un matraz que se sumerge en un baño de agua a temperatura ambiente. A la suspensión se añade lentamente en gotas una mezcla de ácido acético (aproximadamente 15 mL, 262 mmoles) y ácido nítrico fumante (aproximadamente 9,0 mL, 191 mmoles) durante el periodo de aproximadamente 10 minutos por medio de un embudo de adición igualador de la presión. La mezcla se dejó agitar después hasta que la reacción se completó, como se indicó mediante monitorización por cromatografía de gases/espectroscopia de masas (GC/MS). La mezcla se añadió después a aproximadamente 2,5 L de agua helada y se agitó durante aproximadamente 1-2 horas. El precipitado se recogió por filtración al vacío y se lavó con dos porciones de aproximadamente 100 mL de agua helada. Este material en bruto se disuelve en aproximadamente 250 mL de cloruro de metileno y se lava con agua (aproximadamente 250 mL) y después NaOH acuoso 1M (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 después por cromatografía rápida.

2. Preparación de 9H-carbazol sustituido

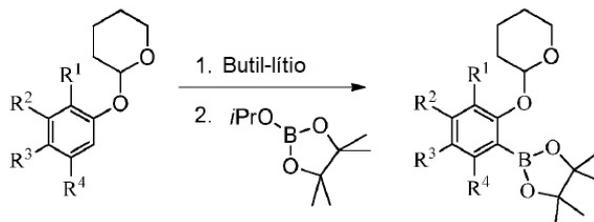


Al 2-nitro-1,1'-bifenilo sustituido deseado (aproximadamente 25 mmoles) en una cabina de manipulación con guantes se añade trietilfosfito (aproximadamente 31,0 mL, 180 mmoles). La mezcla se saca de la cabina de manipulación con guantes y se lleva a la campana, y se pone en una atmósfera de nitrógeno y se calienta a reflujo suave (temperatura de la manta a aproximadamente 175°C) mientras se monitoriza el progreso de la reacción por GC/MS. Una vez que se determina que la reacción está completa se enfría y el condensador se elimina de la reacción y el trietilfosfito se destiló al vacío con una columna de trayectoria corta a aproximadamente 75°C (temperatura de la manta) hasta que unos pocos mL de líquido permanecen. El matraz se calienta después adicionalmente a aproximadamente 125°C hasta que no se da destilación adicional. El residuo se deja después enfriar a temperatura ambiente, después se diluye y se lava con aproximadamente 100 mL de metanol:agua helada 1:1 y se filtra. El precipitado se aísla por filtración al vacío y el residuo que permanece 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 se purifica después por cromatografía rápida.

35

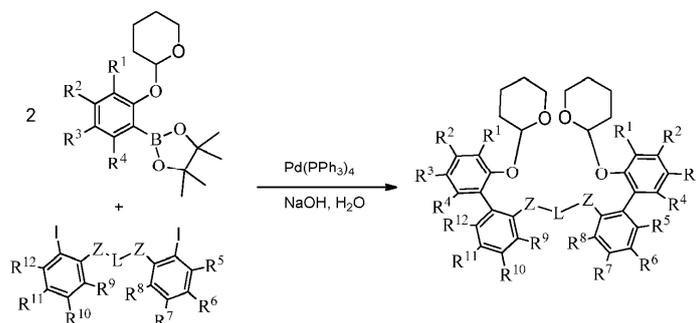
3. Preparación de 9-(2-((tetrahidro-2*H*-pirano-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol sustituido:

5 A un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 250 mL en una cabina de manipulación con guantes se añade el 2-(2-yodofenoxi)tetrahidro-2*H*-pirano sustituido deseado (aproximadamente 52 mmoles), el carbazol sustituido deseado (aproximadamente 29 mmoles), K_3PO_4 (aproximadamente 23,40 g, 110,24 mmoles), CuI anhidro (aproximadamente 0,22 g, 1,16 mmoles), tolueno seco (aproximadamente 85 mL) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (aproximadamente 0,45 mL, 4,18 mmoles). El matraz se saca de la cabina de manipulación con guantes a la campana y se calienta a reflujo. El progreso de la reacción se monitoriza por análisis de GC/MS, y en algunos casos se suspende CuI anhidro adicional (aproximadamente 0,2 g, 1,05 mmoles) en tolueno seco (aproximadamente 0,9 mL) y se añade *N,N'*-dimetiletilendiamina (aproximadamente 0,45 mL, 4,18 mmoles) a la mezcla, y el calentamiento a reflujo continúa hasta el momento en que se observa que la conversión es completa. La reacción se deja entonces 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 puede purificarse o por recristalización o por cromatografía rápida.

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

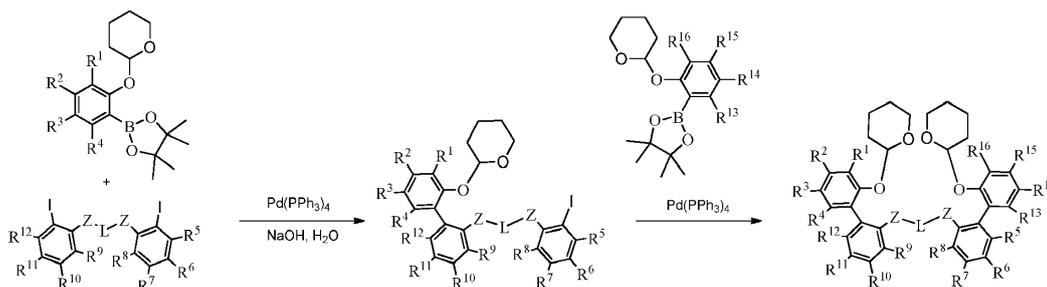
20 A un matraz de fondo redondo de tres cuellos seco en horno a aproximadamente 0-10°C en atmósfera de N_2 se añade el 2-((tetrahidro-2*H*-pirano-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenilo) deseado (aproximadamente 14 mmoles) y tetrahidrofurano seco (aproximadamente 90 mL). Esta disolución se enfrió a aproximadamente 0-10°C (baño de agua helada) durante aproximadamente 15 minutos y se añade lentamente *n*-butil-litio 2,5 M en hexanos (aproximadamente 14 mL, 35,00 mmoles). 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 mmoles). La mezcla se agita durante una hora a aproximadamente 0-10°C antes de dejar que la reacción se caliente a temperatura ambiente y después se agita durante unas aproximadamente 18 horas adicionales. A la mezcla de reacción se añade bicarbonato sódico 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 sódico acuoso saturado frío (aproximadamente 200 mL), salmuera (aproximadamente 200 mL), después 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 asentar durante una hora a temperatura ambiente antes de aislar el sólido por filtración al vacío. Los sólidos se lavan con una pequeña porción de acetonitrilo frío y se seca a alto vacío para proporcionar el producto.

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



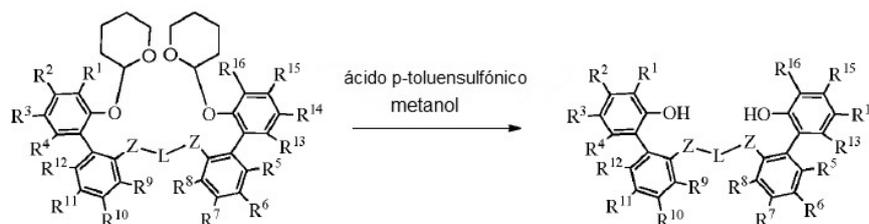
5 A un matraz de fondo redondo en atmósfera de N₂ se añade el 2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo) sustituido deseado (aproximadamente 9,9 mmoles), dimetoxietano (aproximadamente 120 mL), una disolución de NaOH (aproximadamente 1,30 g, 32,5 mmoles) en agua (aproximadamente 35 mL), tetrahidrofurano (aproximadamente 60 mL), y especies de bis-2-yodoarilo unido deseado (aproximadamente 4,7 mmoles). El sistema se purga entonces con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añade Pd(PPh₃)₄ (aproximadamente 303 mg, 0,26 mmoles). La mezcla se calienta a reflujo a aproximadamente 85°C durante aproximadamente 48 horas después se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriado 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 puede usarse como en la siguiente etapa.

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



15 A un matraz de fondo redondo en atmósfera de N₂ se añade el 2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo) sustituido deseado (4,7 mmoles), dimetoxietano (aproximadamente 120 mL), una disolución de NaOH (aproximadamente 1,30 g, 32,5 mmoles) en agua (aproximadamente 35 mL), tetrahidrofurano (aproximadamente 60 mL), y especies de bis-2-yodoarilo unido deseado (aproximadamente 4,7 mmoles). El sistema se purga con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añade Pd(PPh₃)₄ (aproximadamente 303 mg, 0,26 mmoles). La mezcla se calienta a reflujo a aproximadamente 85°C durante aproximadamente 48 horas, en dicho momento se añade el segundo 2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo) sustituido (aproximadamente 4,7 mmoles), junto con Pd(PPh₃)₄ adicional (aproximadamente 303 mg, 0,26 mmoles). La mezcla resultante se calienta de nuevo a reflujo a aproximadamente 85°C durante aproximadamente 48 horas, y después se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriada se forma 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 puede usarse como tal en la siguiente etapa.

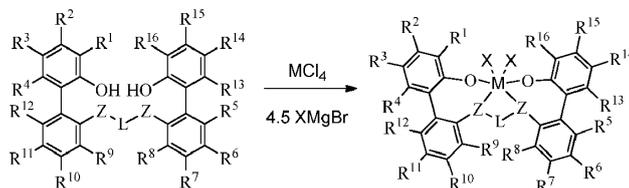
6. Preparación de ligando



30 Al ligando protegido en bruto se añade una mezcla de 1:1 metanol/tetrahidrofurano (aproximadamente 200 mL) y aproximadamente 100 mg de monohidrato de ácido *p*-toluensulfónico. La disolución se calienta a aproximadamente 60°C durante aproximadamente 8 horas después 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 un tapón de gel de sílice después se concentra. Este material en bruto se

purifica por cromatografía rápida.

7. Ejemplo de preparación de pro-catalizador.



- 5 El ligando (aproximadamente 0,38 mmoles) y MCl_4 (aproximadamente 0,38 mmoles) se suspenden en aproximadamente 35 mL de tolueno frío (aproximadamente $-30^\circ C$). A esta mezcla se añade aproximadamente 0,56 mL de disolución de dietiléter 3M de $XMgBr$. Después de aproximadamente 1-24 h de agitación, dependiendo del ligando particular, el disolvente se elimina a presión reducida. Al residuo se añaden aproximadamente 20 mL de tolueno seguido por aproximadamente 25 mL de hexano. La suspensión se filtra entonces, y el disolvente se eliminó a presión reducida dando el procatalizador deseado.

10 Polímeros a base de olefina

- Las composiciones catalíticas que comprenden uno o más procatalizadores que comprenden el complejo metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores pueden emplearse para preparar una variedad de polímeros a base de olefina que incluyen, aunque no están limitados a, polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen 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 (que incluyen copolímeros) de propileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas.

Polímeros a base de etileno

- 20 Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas, según la actual invención tienen una densidad en el intervalo de 0,860 a 0,973 g/cm^3 . Todos los valores individuales y subintervalos de 0,860 a 0,973 g/cm^3 están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; 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/cm^3 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/cm^3 .

- 25 Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen 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 0,0 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C.

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

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

- 40 Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen 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 están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fusión (I_2) pueden ser de un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,8, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 o 150 $g/10$ minutos, a un límite superior de 0,9, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 150 o 200 $g/10$ minutos.

- 45 En una realización, los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas tienen una relación de índice de fusión (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 30. Todos los valores individuales y subintervalos de 5 a 30 están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) puede ser desde un límite inferior de 5, 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20 o 25 a un límite superior de 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 o 30.

5 Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas tienen una relación de viscosidad de corte cero (ZSVR) en el intervalo de igual a o mayor que 1,0; por ejemplo de 1,0 a 10,0; o como alternativa, de 1,0 a 8,0; o como alternativa, de 1,0 a 7,0; o como alternativa, de 1,0 a 5,0; o como alternativa, de 1,0 a 4,0; o como alternativa, de 1,0 a 3,0; o como alternativa, de 1,0 a 2,0.

10 En una realización, los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen 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 óxido metálico que quedan del sistema catalítico inventivo por un millón de partes de los polímeros a base de etileno inventivos, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas. Los residuos metálicos y/o residuos de óxido metálico que quedan del sistema catalítico en los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden medirse por fluorescencia de rayos X (XRF), que está calibrada a patrones de referencia.

15 Los polímeros a base de etileno tales como interpolímeros (que incluyen 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 de 18 por ciento en peso están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros a base de etileno tales como interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender de menos del 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, menos de 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, de 1 a 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, de 1 a 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

20 Los polímeros a base de etileno tales como interpolímeros (que incluyen 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 que 10 por ciento en moles se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros a base de etileno tales como interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender de menos del 7 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, de menos de 4 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, de menos de 3 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, de 0,5 a 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, de 0,5 a 3 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

25 Los comonómeros de α -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina pueden, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

30 Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen 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 a partir de al menos 80 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen 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 como alternativa, al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, al menos 90 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de 80 a 100 por cien en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de 90 a 100 por cien en peso de unidades derivadas de etileno.

35 Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen 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 a partir de al menos 90 por ciento en moles se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen 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 como alternativa, al menos 96 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, al menos 97 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de 90 a 100 por cien en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de 90 a 99,5; o como alternativa, de 97 a 99,5 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno.

5 Cualquier proceso de polimerización convencional puede emplearse para producir los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas. Dichos procesos de polimerización convencionales incluyen, aunque no están limitados a, proceso de polimerización en disolución, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de lechada y combinaciones de los mismos usando un reactor convencional p.ej., un reactor tipo bucle, reactor isotérmico, reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactor en tanque agitado, reactor por lotes.

Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o terpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden, por ejemplo, producirse por medio de proceso de polimerización en fase de disolución usando un reactor tipo bucle o reactor isotérmico.

10 En general, el proceso de polimerización en fase disolución se da en un reactor bien agitado tal como un reactor tipo bucle o un reactor isotérmico esférico a una temperatura en el intervalo de 120 a 300°C; por ejemplo, de 160 a 190°C, y a presiones en el intervalo de 2,06 a 10,34 MPa (300 a 1500 psi); por ejemplo, de 2,76 a 5,17 MPa (400 a 750 psi). El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase disolución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo de 10 a 20 minutos. Etileno, uno o más disolventes, uno o más sistemas catalíticos, p.ej., un sistema catalítico, opcionalmente uno o más cocatalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan de forma continua al reactor. Los disolventes ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante de polímero a base de etileno y disolvente se elimina después del reactor y el polímero a base de etileno se aísla. El disolvente se recupera típicamente por medio de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador vapor líquido, y después se recicla de vuelta al sistema de polimerización.

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

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

30 El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) puede activarse para formar una composición catalítica activa por combinación con uno o más cocatalizadores, como se describe anteriormente, por ejemplo, un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para usar incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminóxano de metilo, además de compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles, inertes. Cocatalizadores adecuados ejemplares incluyen, aunque no están limitados a aluminóxano de metilo modificado (MMAO), bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato (1-) amina (RIBS-2), (trietyl)aluminio (TEA) y combinaciones de los mismos.

40 En otra realización, los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden producirse por medio de polimerización en disolución en un sistema reactor único, por ejemplo, un sistema reactor tipo bucle único, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos.

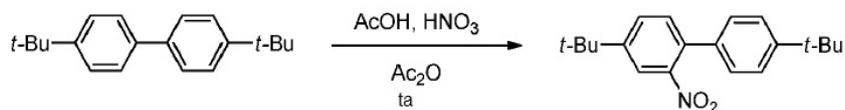
45 Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (que incluyen copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender además uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, aunque no están limitados a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares del procesado, estabilizantes de UV, y combinaciones de los mismos. Los polímeros a base de etileno pueden contener cualquier cantidad de aditivos. Los polímeros a base de etileno pueden comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento por el peso combinado de dichos aditivos, en base al peso de los polímeros a base de etileno y el uno o más aditivos. Los polímeros a base de etileno pueden comprender además cargas, que pueden incluir, aunque no están limitadas a, cargas orgánicas o inorgánicas. Dichas cargas, p.ej., carbonato de calcio, talco, $Mg(OH)_2$, pueden estar presentes en niveles de aproximadamente 0 a aproximadamente 20, en base al peso de polímeros a base de etileno y el uno o más aditivos y/o cargas. Los polímeros a base de etileno pueden además mezclarse con uno o más polímeros para formar una mezcla.

55 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no está previsto que limiten el alcance de la invención. La preparación de los procatalizadores comparativos 2 y 3 se describen en los documentos WO 2007136496 y US 2011/0282018, respectivamente.

Realización específica para la síntesis actual de catalizador

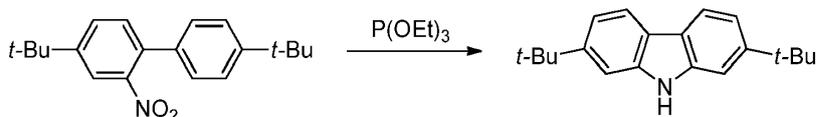
Preparación de 4,4'-di-*tert*-butil-2-nitro-1,1'-bifenilo.



5 A 4,4'-di-*tert*-butilbifenilo (15,00 g, 56,30 mmoles) se añadió anhídrido acético (300 mL) en un matraz que se sumergió en un baño de agua a temperatura ambiente. A la suspensión se añadió lentamente en gotas una mezcla de ácido acético (15 mL, 261,81 mmoles) y ácido nítrico fumante (9,0 mL, 191,43 mmoles) durante un periodo de 10 minutos por medio de un embudo de adición igualador de presión. El sólido pasó a disolución y se volvió amarillo. La mezcla se dejó agitar durante 30 minutos y se comprobó por GC/MS que mostró la terminación de la reacción. La mezcla se añadió a 2,5 L de agua helada y se agitó durante 1 hora 15 minutos. El precipitado amarillo se recogió por filtración al vacío y se lavó con dos porciones de 100 mL de agua helada. Este sólido en bruto se disolvió en 250 mL de cloruro de metileno. La disolución se lavó con agua (250 mL) y NaOH acuoso 1M (250 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró a alto vacío para dar el producto en bruto como un sólido amarillo. El sólido en bruto se disolvió en una cantidad mínima de cloroformo para cargar en el cartucho de la columna. El producto en bruto se purificó por cromatografía rápida usando una columna Grace Reveleris 330 g P/N 5146135 en un instrumento ISCO y eluyendo con un gradiente de 10-20% de cloroformo en hexanos para proporcionar 11,04 g (63,0%) del producto como un sólido amarillo claro.

15 ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3 + TMS) δ 7,80 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 7,60 (dd, J = 8,1, 2,0 Hz, 1H), 7,42 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,36 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 7,24 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 1,38 (s, 9H), 1,35 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, CDCl_3 + TMS) δ 151,72, 150,93, 149,22, 134,24, 133,20, 131,55, 129,26, 127,55, 125,58, 120,85, 34,86, 34,59, 31,29, 31,05.

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

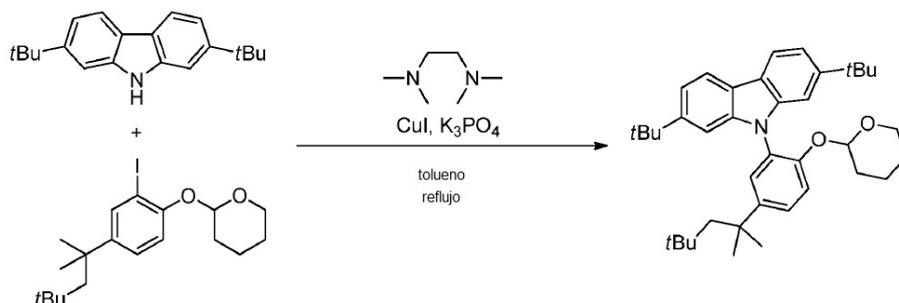


25 A 4,4'-di-*tert*-butil-2-nitro-1,1'-bifenilo (8,00 g, 25,69 mmoles) en una cabina de manipulación con guantes se añadió trietilfosfito (31,0 mL, 179,82 mmoles). La mezcla se eliminó de la cabina de manipulación con guantes y se llevó a la campana. La mezcla se puso en una atmósfera de nitrógeno y se calentó a reflujo suave (temperatura de la manta de 175°C) mientras se monitorizaba el progreso de la reacción por GC/MS. Una vez que se determinó que la reacción estaba completa (4 horas) se enfrió y el condensador se eliminó de la reacción y el trietilfosfito se destiló al vacío con una columna de recorrido corto a 75°C (temperatura de la manta) hasta que unos pocos mL de líquido quedaron. El matraz se calentó adicionalmente a 125°C y no se dio destilación adicional (el líquido restante puede ser un subproducto esperado trietilfosfato que hierve muy alto). El residuo se dejó enfriar a temperatura ambiente, después se diluyó y se lavó con aproximadamente 100 mL de metanol:agua helada 1:1 y se filtró. El precipitado aislado por filtración al vacío y el residuo pegajoso que permanece 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 80% de producto carbazol). Este producto en bruto se absorbió en 25% de cloruro de metileno en hexanos y se purificó por cromatografía rápida usando la misma concentración de eluyente y una columna Grace Reveleris 330 g para proporcionar 4,70 g (66%) de compuesto puro como polvo blanco.

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

40

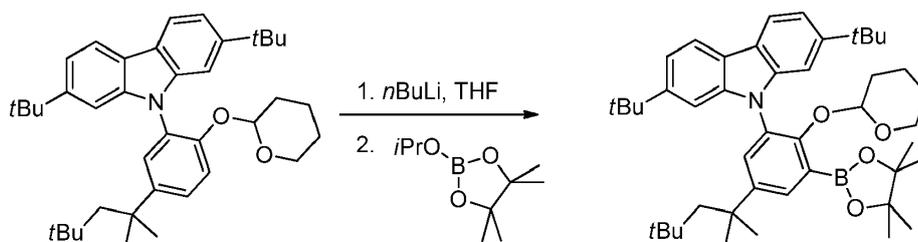
Preparación de 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol.



A un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 250 mL en una cabina de manipulación con guantes se añadió 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahidro-2*H*-pirano (21,74 g, 52,22 mmoles), 2,7-di-*tert*-butilcarbazol (8,03 g, 28,73 mmoles), K_3PO_4 (23,40 g, 110,24 mmoles), CuI anhidro (0,22 g, 1,16 mmoles), tolueno seco (85 mL) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (0,45 mL, 4,18 mmoles). El matraz se sacó de la cabina de manipulación con guantes a la campana y se calentó en N_2 a 125°C (temperatura de la manta de calentamiento). Después de 24 horas el análisis de GC muestra aproximadamente 76% de conversión por lo tanto CuI anhidro adicional (0,2 g, 1,05 mmoles) se suspendió en tolueno seco (0,9 mL) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (0,45 mL, 4,18 mmoles) se añadió y se continuó agitando a 125°C para unas 72 horas adicionales. El análisis de GC después de 96 horas totales muestra cantidades traza de resto de carbazol. 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 del producto en bruto como un aceite marrón oscuro. Este producto en bruto se recristalizó a partir de hexanos calientes (50 mL) para proporcionar 13,48 g (90,9%) del producto como un polvo de color crudo 98,12% puro por GC.

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

Preparación de 2,7-di-*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.

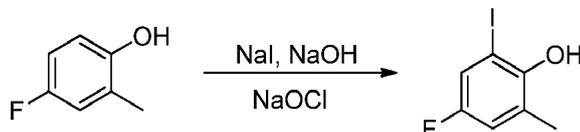


A un matraz de fondo redondo de tres cuellos seco en horno a 0-10°C en atmósfera N_2 se añadió 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (7,70 g, 13,56 mmoles) y tetrahidrofurano seco (90 mL). Esta disolución se enfrió a 0-10°C (baño de agua helada) durante aproximadamente 15 minutos y *n*-butil-litio 2,5 M en hexanos (14 mL, 35,00 mmoles) se añadió lentamente. 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 mmoles). La mezcla se agitó durante una hora a 0-10°C antes de dejar que la reacción se caliente a temperatura ambiente y se agitó durante unas 18 horas adicionales. A la mezcla de reacción se añadió bicarbonato sódico acuoso saturado frío (75 mL). La mezcla se extrajo con cuatro porciones de 50 mL de cloruro de metileno. Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato sódico acuoso saturado frío (200 mL), salmuera (200 mL) después se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró para dar 9,43 g de producto en bruto como una espuma dorada. Este producto en bruto se suspendió en acetonitrilo (75 mL) y se dejó asentar 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 secó a alto vacío para proporcionar 8,12 g (86,3%) del producto como un polvo blanco.

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,97 (dd, $J = 8,2, 1,2$ Hz, 2H), 7,81 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H), 7,50 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H), 7,29 (ddd, $J = 8,2, 4,5, 1,7$ Hz, 2H), 7,20 (dd, $J = 12,9, 1,2$ Hz, 2H), 5,02 (t, $J = 2,8$ Hz, 1H), 2,81 (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). ^{13}C RMN (101 MHz, $cdCl_3$) δ 156,00, 148,68, 148,53, 145,66, 141,80, 141,74,

133,45, 130,47, 129,15, 120,86, 120,61, 118,93, 118,88, 117,04, 107,51, 107,14, 100,80, 83,59, 61,08, 57,08, 38,40, 35,09, 32,49, 31,93, 31,80, 31,53, 31,16, 29,95, 25,06, 25,03, 24,89, 17,99.

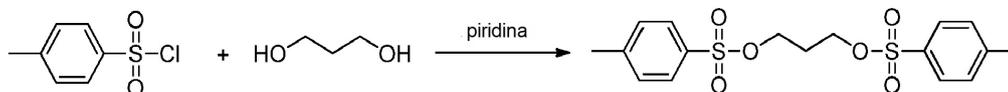
Preparación de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol.



- 5 A un matraz de fondo redondo equipado con un embudo de adición en atmósfera de N_2 a $0-10^\circ C$ se añadió metanol (150 mL), 4-fluoro-2-metilfenol (10,00 g, 79,28 mmoles), NaI (14,29 g, 95,34 mmoles) y NaOH (3,92 g, 98,00 mmoles). Esta disolución se dejó agitar durante ~15 minutos a $0-10^\circ C$ antes de añadir en gotas NaOCl (155 mL de 5% de v/v en lejía comercial, 104,11 mmoles) durante el periodo de 2 horas. Después de completarse la adición de lejía, la reacción se dejó agitar durante una hora adicional a $0-10^\circ C$. El análisis de GC mostró ~50% de conversión por lo tanto se añadió NaI adicional (7,16 g, 47,77 mmoles) y lejía (75 mL, 50,38 mmoles) (todos a la vez) y se agitó durante otra hora a $0-10^\circ C$. Esta vez el análisis de GC mostró la conversión completa por tanto se añadieron 50 mL de tiosulfato sódico acuoso al 10% en peso a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se aciduló entonces con HCl al 5%, se extrajo en cloruro de metileno (500 mL), se lavó con 500 mL cada uno de tiosulfato sódico acuoso al 10% en peso, agua, después salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de un tapón de gel de sílice después se concentró para dar un aceite rojo oscuro. Este producto en bruto se purificó por cromatografía rápida usando una columna Grace Reveleris 330 g P/N 5146135 en un instrumento Grace eluyendo con un acetato de etilo al 2% en hexanos para proporcionar 13,69 g (68,5%) del producto puro como un sólido de color crudo.

- 20 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,19 (ddd, $J = 7,5, 3,0, 0,6$ Hz, 1H), 6,88 - 6,82 (m, 1H), 5,09 (d, $J = 0,5$ Hz, 1H), 2,28 (s, 4H). $^{13}C\{^1H\}$ RMN (101 MHz, $CDCl_3$) δ 156,12 (d, $J = 242,5$ Hz), 149,49 (d, $J = 2,7$ Hz), 125,59 (d, $J = 7,8$ Hz), 121,50 (d, $J = 25,2$ Hz), 118,08 (d, $J = 22,4$ Hz), 84,09 (d, $J = 9,6$ Hz), 17,38 (d, $J = 1,2$ Hz). ^{19}F -RMN ($CDCl_3$) δ -123,15 (t, $J = 8,2$ Hz).

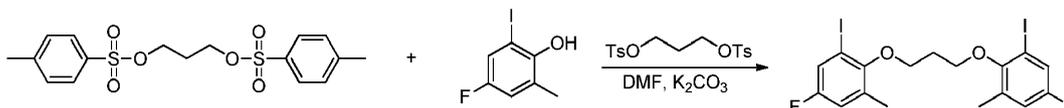
Preparación de bis(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,3-diilo



- 25 A un matraz de fondo redondo en atmósfera de N_2 se añadió una disolución de 1,3-propanodiol (19,25 g, 252,96 mmoles) en piridina anhidra (50 mL) en gotas durante el periodo de 2 horas a una disolución de cloruro de 4-metilbenceno-1-sulfonyl (115,74 g, 607,10 mmoles) en piridina anhidra (200 mL) que se enfrió a $0-10^\circ C$. La mezcla de reacción se dejó agitar durante unas 4 horas adicionales a $0-10^\circ C$ después se vertió en agua helada (500 mL) en cuyo momento precipitó un sólido de color crudo. 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 1M (200 mL) y de nuevo con agua (200 mL). Este producto húmedo se recristalizó desde acetona para proporcionar 82,35 g (84,7%) de producto como cristales blancos.

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

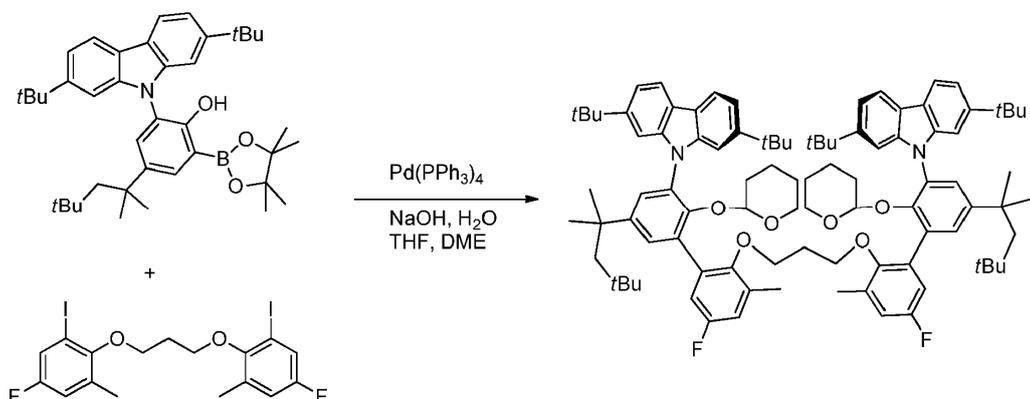
- 35 Preparación de 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano.



- 40 A *N,N*-dimetilformamida (250 mL) se añadió 2-yodo-4-fluoro-6-metilfenol (13,09 g, 51,94 mmoles), bis(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,3-diilo (9,99 g, 25,98 mmoles) y K_2CO_3 (15,08 g, 109,11 mmoles). Esta mezcla se calentó a $100^\circ C$ durante 30 minutos y después se concentró hasta sequedad. El residuo se absorbe en una mezcla de 50/50 cloruro de metileno/agua (200 mL) y se extrae con cloruro de metileno (3 x 100 mL). La fase orgánica se lavó con 500 mL de cada NaOH acuoso 2N, agua después salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de un tapón de gel de sílice y se concentró para dar 9,80 g (69,4%) de producto como polvo blanco.

- 45 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,31 (m, 2H), 6,88 (m, 2H), 4,08 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 2,44 (p, $J = 6,5$ Hz, 2H), 2,34 (s, 6H). ^{13}C RMN (101 MHz, $cdcl_3$) δ 158,44 (d, $J = 247,1$ Hz), 153,56 (d, $J = 3,0$ Hz), 133,09 (d, $J = 8,3$ Hz), 123,39 (d, $J = 24,8$ Hz), 117,92 (d, $J = 22,3$ Hz), 91,35 (d, $J = 9,5$ Hz), 70,13 (d, $J = 1,0$ Hz), 31,04, 17,43 (d, $J = 1,2$ Hz). ^{19}F RMN (376 MHz, $CDCl_3$) δ -118,17 (t, $J = 8,1$ Hz).

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



5 A un matraz de fondo redondo en atmósfera de N₂ se añadió 2,7-di-*tert*-butil-9-(2'-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (7,52 g, 9,89 mmoles) (mmoles ajustados en base a una pureza de 91,2% por HPLC), dimetoxietano (120 mL), una disolución de NaOH (1,30 g, 32,50 mmoles) en agua (35 mL), tetrahidrofurano (60 mL), y 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (2,56 g, 4,70 mmoles). El sistema se purgó con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añadió Pd(PPh₃)₄ (303 mg, 0,26 mmoles). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C durante 48 horas después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriada 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 la siguiente etapa.

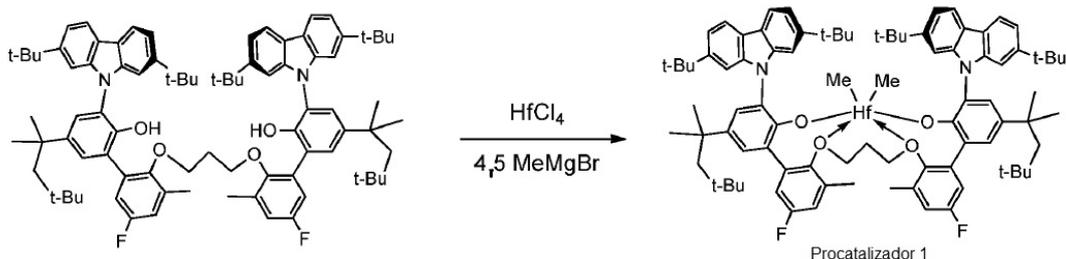
Preparación de 2',2'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol) (Ligando DOC-6156).



15 Al ligando protegido en bruto se añadió una mezcla de 1:1 metanol/tetrahidrofurano (200 mL) y aproximadamente 100 mg de monohidrato de ácido *p*-toluensulfónico. La disolución se calentó a 60°C durante 8 horas después 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 un tapón de gel de sílice después se concentró para proporcionar 4,92 g de ligando en bruto. Este producto en bruto se purificó por cromatografía rápida usando una columna Grace Reveleris 330 g P/N 5146135 en un instrumento ISCO eluyendo con acetato de etilo al 2% en hexanos para proporcionar 4,23 g (71,7%) del producto puro como un polvo blanco.

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 MHz, CDCl₃) δ -118,80 (t, *J* = 8,5 Hz). HRMS (ESI, M + NH₄⁺): (*m/z*) calculado para C₈₅H₁₀₈F₂N₃O₄ 1272,830, encontrado 1272,830.

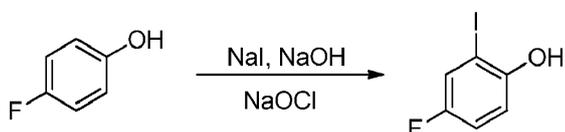
Preparación de procatalizador 1.



El ligando (0,4778 g, 0,38 mmoles) y HfCl_4 (0,122 g, 0,38 mmoles) se suspendieron en 35 mL de tolueno frío (-30°C). A esta mezcla se añadieron 0,56 mL de disolución de dietiléter 3M de MeMgBr . La mezcla de reacción permaneció amarilla clara durante aproximadamente 20 min y después se empezó a oscurecer. Después de 1,5 h de agitación, el disolvente se eliminó a presión reducida. Al residuo se añadieron 20 mL de tolueno seguido por 25 mL de hexano. La suspensión se filtró dando una disolución incolora. El disolvente se eliminó a presión reducida dando 0,367 g de sólido blanco. Rendimiento 66,0%. Los cristales para análisis de rayos X se hicieron crecer en 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). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 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).

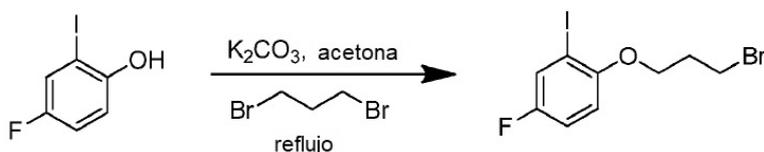
Preparación de 4-fluoro-2-yodofenol.



A metanol (200 mL) a $0-10^\circ\text{C}$ se añadió 4-fluorofenol (8,00 g, 71,37 mmoles), NaI (12,84 g, 85,64 mmoles) y NaOH (3,43 g, 85,64 mmoles). Esta disolución se dejó agitar durante ~ 15 minutos a $0-10^\circ\text{C}$ antes de añadir en gotas NaOCl (133 mL de disolución al 5% en peso desde lejía comercial, 92,77 mmoles) durante un periodo de 1 hora después se dejó agitar durante una hora adicional a $0-10^\circ\text{C}$. La reacción se desactivó con tiosulfato sódico acuoso al 10% en peso (50 mL) después la mezcla de reacción se aciduló 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 sódico al 10% en peso, agua después salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de un tapón de gel de sílice después se concentró para dar el compuesto en bruto. Este compuesto en bruto se purificó por recristalización a partir de 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, Cloroforno- d) δ 156,42 (d, $J = 243,0$ Hz), 151,45 (d, $J = 2,6$ Hz), 124,34 (d, $J = 25,3$ Hz), 116,83 (d, $J = 23,1$ Hz), 115,08 (d, $J = 7,8$ Hz), 84,23 (d, $J = 9,0$ Hz). ^{19}F RMN (376 MHz, CDCl_3) δ -122,52 (td, $J = 7,6, 4,9$ Hz).

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

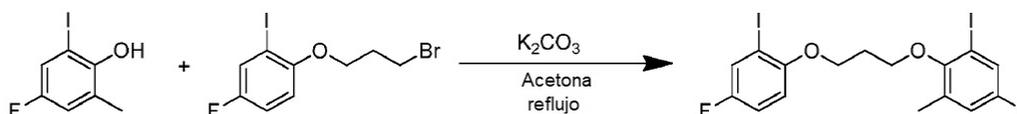


Un matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con una barra agitadora magnética, septos, un condensador y una entrada de gas de nitrógeno. El matraz se cargó con 4-fluoro-2-yodofenol (7,0020 g, 29,420 mmoles), carbonato de potasio (8,2954 g, 60,020 mmoles), 1,3-dibromopropano (59,00 mL, 581,262 mmoles) y acetona (200 mL). La

mezcla se agitó hasta la completa disolución y se puso a reflujo toda la noche. La disolución se muestreó por análisis de GC/MS (0,1 mL de muestra diluida en acetona y filtro) para determinar la terminación de la reacción. Después de 16,5 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró por filtración al vacío. El matraz de fondo redondo se lavó con acetona (2 x 20 mL) y se filtró también. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para eliminar la acetona. La disolución amarilla que quedó se destiló al vacío (temperatura de la manta de calentamiento a 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 Isco CombiFlash usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de 0-5% de acetato de etilo en hexanos durante 2 volúmenes de columna, aumentando después a acetato de etilo al 5% en hexanos hasta que se eluyó el producto. Las fracciones se analizaron por TLC y GC/MS. 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 de 5-fluoro-2-(3-(4-fluoro-2-yodofenoxi)propoxi)-1-yodo-3-metilbenceno.

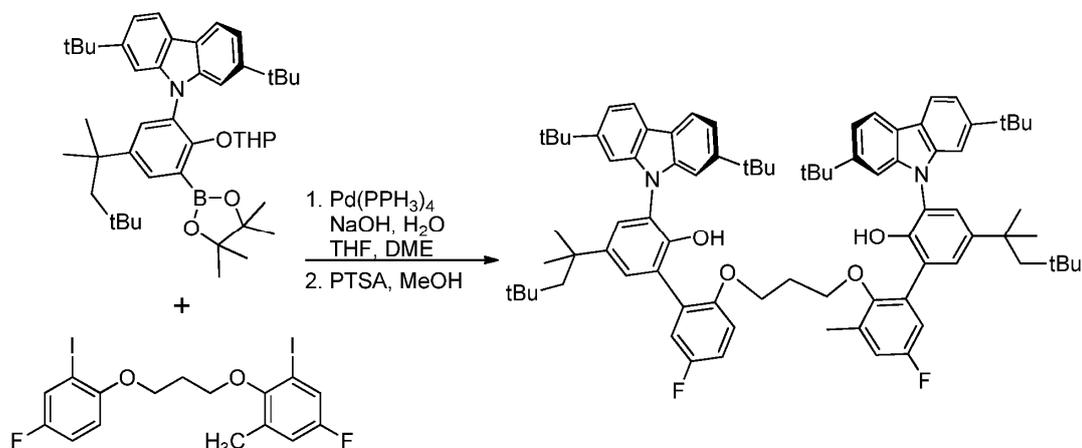


Un matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con una barra agitadora magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 1-(3-bromopropoxi)-4-fluoro-2-yodobenceno (8,9856 g, 25,032 mmoles), 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (6,3096 g, 25,036 mmoles), carbonato de potasio (7,400 g, 53,542 mmoles) y acetona (165 mL). La mezcla se agitó hasta la completa disolución y se puso a reflujo toda la noche. La disolución se muestreó por análisis de GC/MS (0,1 mL de muestra diluida en acetona y filtro) para determinar la terminación. Después de 16 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró por filtración al vacío. El matraz de fondo redondo se lavó con acetona (2 x 20 mL) y se filtró también. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto en bruto como un aceite marrón oscuro. El producto en bruto se analizó por ¹H RMN. El aceite marrón oscuro se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y se purificó por cromatografía en columna en el sistema Isco CombiFlash usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de 0-5% de acetato de etilo en hexanos durante 2 volúmenes de columna, aumentando después a acetato de etilo al 5% en hexanos hasta que se eluyó el producto. Las fracciones se analizaron por TLC y GC/MS. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por 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).

40

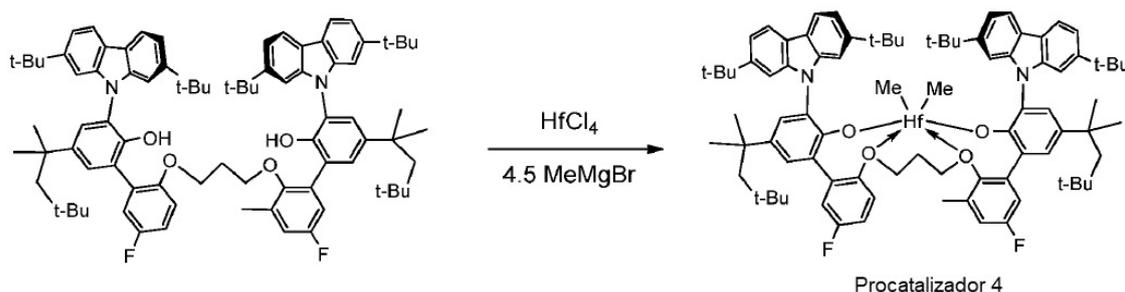
Preparación de 3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-3-((3'-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol.



5 Un matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con una barra agitadora 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 mmoles), 1,2-DME (170 mL), una disolución de NaOH (1,8145 g, 45,438 mmoles) 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 mmoles). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos, después se añadió Pd(PPh₃)₄ (0,5432 g, 0,470 mmoles). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C durante 19 horas y se comprobó por TLC (acetato de etilo al 5% en hexanos) la terminación. 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 por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido naranja dorado espumoso (22,73 g) como un ligando protegido en bruto. El ligando 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) después se calentó a 60°C. A la disolución se añadió monohidrato de ácido *p*-toluensulfónico (3,0380 g, 15,971 mmoles) hasta que la disolución se volvió ácida. La reacción se agitó a 60°C toda la noche y se comprobó por TLC (acetato de etilo al 5% en hexanos) la terminación. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido pegajoso marrón (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 lechada se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo seca. La mezcla en polvo se cargó en el sistema Isco CombiFlash y se hizo funcionar usando una columna Grace 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 2-5% en hexanos hasta que el producto se eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto puro 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).

35 Preparación de procatalizador 4

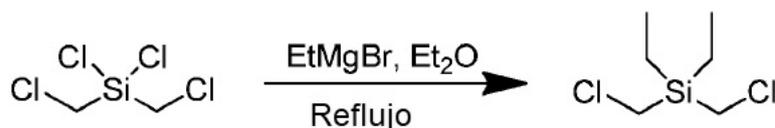


La reacción se montó en una cabina de manipulación con guantes en atmósfera de nitrógeno. Un vaso se cargó con HfCl₄ (0,1033 g, 0,3225 mmoles) y tolueno (20 mL). La lechada se enfrió a -25°C en el congelador de cabina de manipulación con guantes durante 30 minutos. A la lechada fría en agitación se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en dietiléter (0,45 mL, 1,35 mmoles). La mezcla se agitó fuertemente durante 2 minutos. El sólido se llevó a disolución pero la disolución de reacción era turbia y amarillenta. A la mezcla se añadió el ligando (0,4000 g, 0,3221 mmoles) 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 frito"). La torta se lavó con dos porciones de 10 mL de tolueno. A la disolución de filtrado incoloro se añadió hexanos (5 mL) y se concentró al vacío para proporcionar un sólido blanco. Al sólido se añadió tolueno (30 mL) y se agitó hasta que casi todo el sólido se convirtió en disolución. Después se añadieron hexanos (25 mL). La disolución amarillenta turbia 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 los rayos X se obtuvo por recristalización a partir de benceno-*d*₆.

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) 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). ¹⁹F RMN (376 MHz, C₆D₆) δ -113,82 (ddd, *J* = 9,0, 7,3, 5,0 Hz), -115,71 (t, *J* = 8,4 Hz).

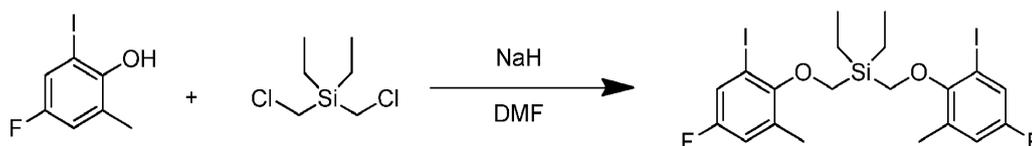
Preparación de bis(clorometil)diethylsilano:



Un matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con una barra agitadora magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con bromuro de etilmagnesio (40 mL, 120 mmoles) y dietiléter (60 mL). A la disolución se añadió bis(clorometildiclorosilano) (9,5002 g, 47,993 mmoles) por medio de 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 puso a reflujo durante 5 horas y después se dejó estar toda la noche a temperatura ambiente. La mezcla se filtró y la torta se lavó con dos porciones de 30 mL de dietiléter. El filtrado se agitó lentamente, se enfrió a 0°C (baño de agua helada) y se añadió HCl acuoso 0,1 M (29 mL) lentamente por medio de un embudo de adición. Mientras se añadía el HCl 0,1M, se empezaron a formar sólidos. La mezcla se transfirió a un embudo de separación y 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 dietiléter. 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, CDCl₃) 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.* 1995, 38, 3789-3797.

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

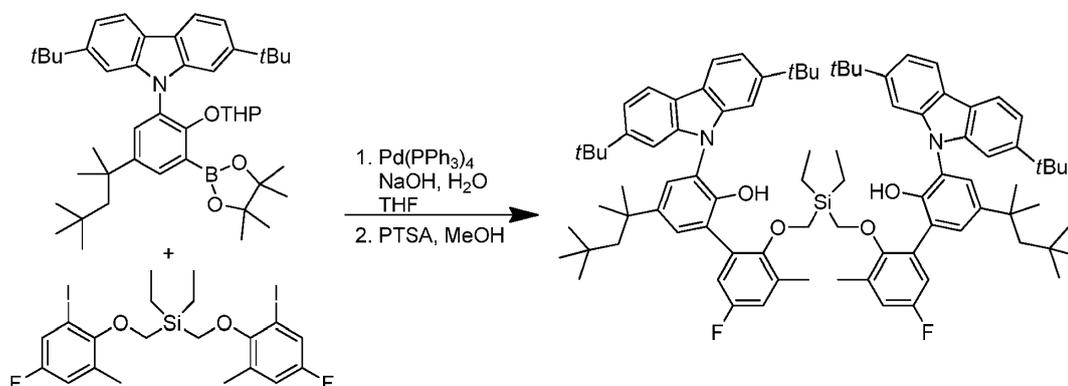


Un matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con un condensador, dos septos, una barra agitadora magnética y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro sódico (95%, 0,4137 g, 16,376 mmoles) y *N,N*-dimetilformamida anhidra (8,5 mL). La lechada se enfrió a 0°C y una disolución de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (4,2466 g, 16,850 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (8,5 mL) se añadió lentamente por medio de una jeringa a una velocidad para mantener el control de la reacción (evolución de hidrógeno). El baño de hielo se quitó y la mezcla rojiza resultante se agitó durante 30 minutos. Después se añadió por medio de jeringa una disolución de bis(clorometil)diethylsilano (1,3002 g, 7,022 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (4,5 mL). La mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 17 horas. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se enfrió a 0°C (baño de agua helada). A la disolución enfriada se añadió

lentamente agua (21,5 mL). Un cieno espeso se dejó al fondo del matraz cuando se transfirió la mezcla a un embudo de separación. El matraz se lavó con algo de acetato de etilo para disolver el cieno y la disolución se puso 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 sódico 1M (35 mL), después 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 330 g y un gradiente de 0-5% de diclorometano en hexanos durante 2 volúmenes de columna, el resto en diclorometano al 5% en hexanos hasta que el producto se 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 (se repitió dos veces). El aceite se secó a alto vacío durante para proporcionar 3,1112 g (71,9%) del producto como un sólido blanco brumoso.

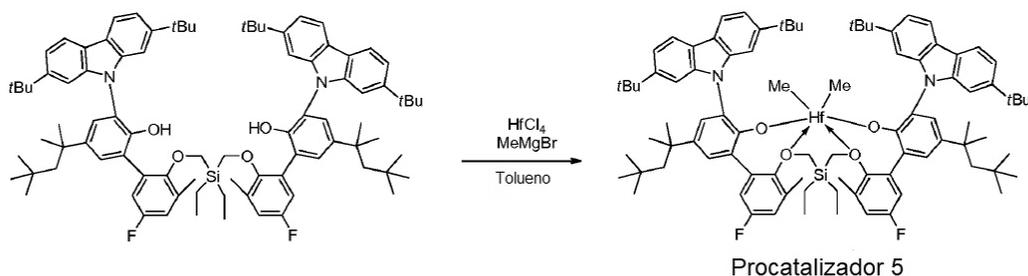
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7,29 (ddd, $J = 7,7, 3,1, 0,8$ Hz, 2H), 6,85 (ddd, $J = 8,8, 3,1, 0,9$ Hz, 2H), 3,86 (s, 4H), 2,32 (s, 6H), 1,21 (t, $J = 7,9$ Hz, 6H), 1,10 - 0,99 (m, 4H). ^{19}F RMN (376 MHz, CDCl_3) δ -118,50 (t, $J = 8,1$ Hz).

Preparación de 2',2''-(((dietsilanodiol)bis(metileno))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 cuellos se equipó con una barra agitadora 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 mmoles), una disolución de hidróxido sódico (1,3599 g, 33,998 mmoles) en agua (33 mL), tetrahidrofurano (165 mL), y dietilbis((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano (2,9865 g, 4,846 mmoles). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 45 minutos, después se añadió tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (0,4079 g, 0,3529 mmoles). La mezcla se calentó a reflujo a 60°C durante 23 horas y se analizó por HPLC para la terminación. 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 dorado pegajoso como un ligando protegido en bruto (10,9973 g). El ligando se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La lechada se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo seca de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en el sistema Isco CombiFlash y se hizo funcionar usando una columna Grace 330 g y un gradiente de 30% de cloroformo en hexanos durante 6 volúmenes de columna (VC), aumentando a 50% de cloroformo en hexanos durante 3 VC, después permaneciendo al 50% de cloroformo 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) después se calentó a 60°C. A la disolución se añadió monohidrato de ácido *para*-toluensulfónico (0,1858 g, 0,9767 mmoles). La reacción se agitó a 60°C toda 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 lechada se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo seca de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en el sistema Isco CombiFlash y se hizo funcionar usando una columna Grace 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 2% en heptano hasta que el producto se 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 durante 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 (s ancho, 4H), 6,94 (dd, $J = 8,9, 3,1$ Hz, 2H), 6,87 (dd, $J = 8,6, 3,2$ Hz, 2H), 6,48 (s ancho, 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 (s ancho, 10H). ^{19}F RMN (376 MHz, CDCl_3) δ -118,32 - -119,14 (s ancho).

Preparación de procatalizador 5:

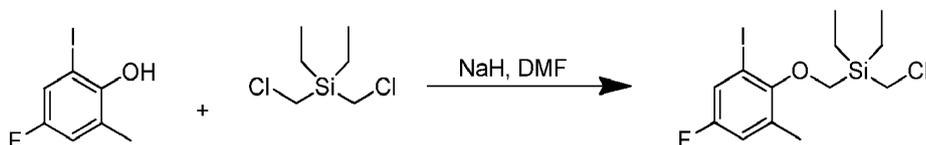


La reacción se montó en una cabina de manipulación con guantes en atmósfera de nitrógeno. Un vaso se cargó con HfCl_4 (0,1258 g, 0,3928 mmoles) y tolueno (24 mL). La lechada se enfrió a -25°C en el congelador de la cabina de manipulación con guantes durante 30 minutos. A la lechada fría en agitación se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en dietiléter (0,55 mL, 1,65 mmoles). La mezcla se agitó fuertemente durante 2 minutos. El sólido se llevó a disolución pero la disolución de reacción fue turbia y amarillenta. A la mezcla se añadió el ligando (0,5023 g, 0,3783 mmoles) 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 añadieron hexanos (12 mL) y la suspensión se filtró. La disolución amarilla transparente se concentró al vacío toda 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 de (clorometil)diel((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano:



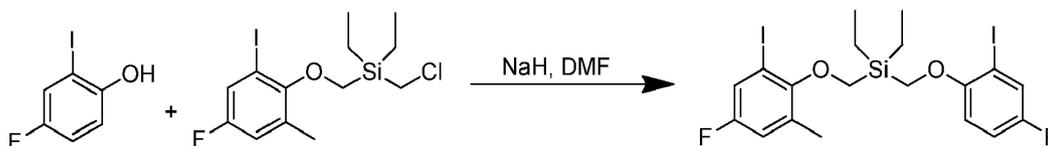
Un matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con dos septos y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro sódico (95%, 0,2496 g, 10,400 mmoles) y se añadió *N,N*-dimetilformamida anhidra (10,0 mL) por medio de una jeringa. La lechada se enfrió a 0°C por medio de un baño de agua. A la lechada se añadió una disolución de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (2,4753 g, 9,822 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (10,0 mL) por medio de una jeringa a una velocidad para mantener el control de la reacción (evolución de hidrógeno). El baño de agua helada se eliminó y la disolución marrón resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Otro matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con una barra agitadora magnética, dos septos, un embudo de adición y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con una disolución de bis(clorometil)diethylsilano (5,4571 g, 29,471 mmoles) y se añadió *N,N*-dimetilformamida anhidra (12,5 mL) por medio de una jeringa. La disolución de fenóxido previa procedente de la reacción de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol e hidruro sódico en *N,N*-dimetilformamida anhidra se añadió al embudo de adición por medio de jeringa. La disolución se añadió en gotas a la disolución de bis(clorometil)diethylsilano en *N,N*-dimetilformamida anhidra a temperatura ambiente. Después de 1 hora, la reacción se determinó que estaba completa. 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 helada). A la disolución enfriada se añadió lentamente HCl acuoso 1M (16,5 mL) por medio de un embudo de adición (a una velocidad para mantener el control de reacción). La reacción se concentró por evaporación rotatoria (temperatura del baño = $60-75^\circ\text{C}$) para eliminar tanta *N,N*-dimetilformamida como sea posible. La disolución restante se absorbió en agua (33 mL), se transfirió a un embudo de separación, y después se añadió acetato de etilo (33 mL). Las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (4 x 33 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (33 mL). Una emulsión pequeña se formó entre las dos fases. Se añadió un chorrito de agua y el embudo se giró (se repitió hasta que la emulsión se fue). 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 marrón-rojizo en bruto. El aceite se purificó por cromatografía en columna usando una columna Grace 330 g y un gradiente de 100% de hexanos hasta que el producto se eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un

aceite amarillo claro. 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 claro (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío para proporcionar 2,0211 g (51,4%) del producto como un aceite amarillo claro.

^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).

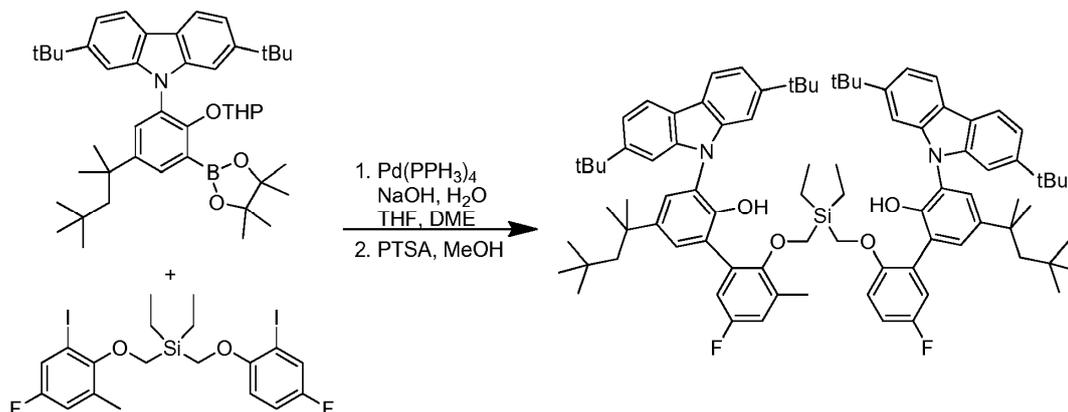
Preparación de dietil((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)((4-fluoro-2-yodofenoxi)metil)silano:



Un matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con una barra agitadora magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro sódico (0,2750 g, 11,458 mmoles) y *N,N*-dimetilformamida anhidra (10 mL). La disolución se enfrió a 0°C (baño de agua helada). Una disolución de 4-fluoro-2-yodofenol (2,4893 g, 10,459 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (10 mL) se añadió lentamente por medio de una jeringa para mantener el control de la reacción (evolución de hidrógeno). La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Una disolución de (clorometil)diethyl((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano (3,4893 g, 8,707 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (4,5 mL) se añadió lentamente por medio de 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 helada) y se añadió lentamente agua (25 mL) (a una velocidad para mantener el control de reacción). Los sólidos se formaron durante la adición y permanecieron después de la adición. La mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo de 1 cuello. 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 tanta *N,N*-dimetilformamida como sea posible. La disolución restante se absorbió en agua (30 mL), se transfirió a un embudo de separación y después se añadió acetato de etilo (30 mL). Las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con cuatro porciones de 30 mL de acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con dos porciones de 21 mL de NaOH acuosas 1M. 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 Grace 330 g y un gradiente de 100% de hexanos durante 1 volumen de columna (VC), aumentando al 5% de acetato de etilo en hexanos durante 1 VC, el resto al 5% de acetato de etilo en hexanos hasta que el producto se eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como 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 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, $J = 7,7, 4,6$ Hz).

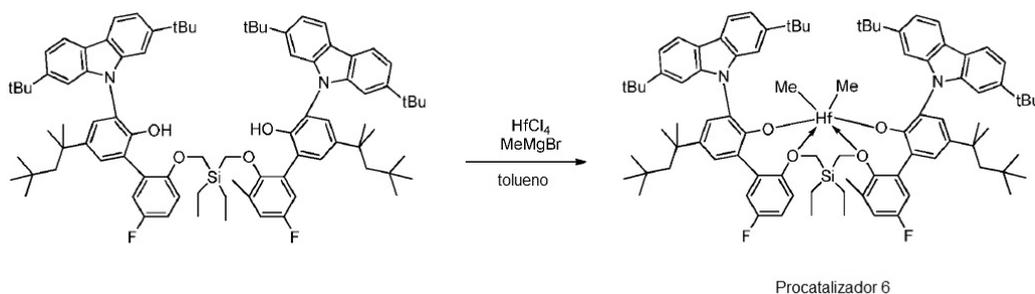
Preparación de 3-(2,7-di-*terc*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-((((3'-(2,7-di-*terc*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)metil)diethylsilil)metoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol:



Un matraz de fondo redondo de tres cuellos se equipó con una barra agitadora magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con 2,7-di-*terc*-butil-9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (5,2419 g, 7,555 mmoles), 1,2-dimetoxietano (85 mL), una disolución de hidróxido sódico (0,9106 g, 22,765 mmoles) 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 mmoles). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos, después se añadió tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (0,2755 g, 0,2384 mmoles). 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) después se calentó a 60°C. A la disolución se añadió monohidrato de ácido *para*-toluensulfónico (0,2492 g, 1,310 mmoles). La reacción se agitó a 60°C toda la noche y se comprobó por TLC para la terminación. El ligando se concentró a un sólido naranja dorado pegajoso (15,3856 g). El ligando se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La lechada se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo seca de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se dividió para dos columnas separadas. Ambas columnas se cargaron en el sistema Isco CombiFlash y se hicieron funcionar usando una columna Grace 330 g. La primera columna se hizo funcionar usando un gradiente de 30% de diclorometano en hexanos hasta que el producto se eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC y todas las fracciones que contenían solo el producto se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco crudo. El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 1,4 g. La segunda columna se hizo funcionar usando un gradiente de 30% de diclorometano en hexanos durante 2 volúmenes de columna, aumentando después a 35% de diclorometano hasta que el producto se eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC 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 blanco crudo. El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La lechada se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo seca de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en el sistema Isco CombiFlash y se hizo funcionar usando una columna Grace 330 g y un gradiente de 30% de diclorometano en hexanos y después aumentando a 35% de diclorometano en hexanos hasta que el producto se eluyó. Las fracciones que contenían el ligando se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco crudo. El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 0,4672 g de un sólido cristalino blanco crudo. El rendimiento total fue 1,8672 g (23,1%) del producto como un sólido cristalino blanco crudo.

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

Preparación de procatalizador 6:



La reacción se montó en una cabina de manipulación con guantes en atmósfera de nitrógeno. Un vaso se cargó con HfCl₄ (0,0489 g, 0,1522 mmoles) y tolueno (12 mL). La lechada se enfrió a -25°C en el congelador de cabina de manipulación con guantes durante 30 minutos a -25°C. A la lechada fría en agitación se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M frío en dietiléter (0,20 mL, 0,60 mmoles). La mezcla se agitó fuertemente durante 2 minutos. El sólido se llevó a disolución. La disolución de reacción fue turbia y amarilla clara. A una mezcla se añadió el ligando (0,2000 g, 0,1522 mmoles) 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 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 a una trampa de tolueno residual en el sólido.

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) 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). ¹⁹F RMN (376 MHz, C₆D₆) δ -116,21 (m), -116,30 (t, *J* = 8,8 Hz).

Preparación de polímeros a base de etileno en un reactor único

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de estrecho intervalo de ebullición comercializado como Isopar E disponible comercialmente de ExxonMobil Corporation) se purifican con cribas moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un alto grado de pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero del reactor (etileno) se presuriza por medio de un compresor mecánico a por encima de la presión de reacción a 3,62 MPa (525 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza por medio de una bomba de desplazamiento positivo mecánico a por encima de la presión de reacción a 3,62 MPa (525 psig). Los componentes catalíticos individuales se diluyen manualmente por lotes a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizaron a por encima de la presión de reacción a 3,62 MPa (525 psig). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y están controlados independientemente por sistemas de control de válvulas automatizadas por ordenador.

El reactor de polimerización en disolución continua consiste en un bucle completo con líquido, no adiabático, isotérmico, circulante e independientemente controlado. El reactor tiene un control independiente de todas las alimentaciones de disolvente fresco, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalítico. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor está controlada por la temperatura a cualquiera entre 5°C y típicamente 25°C pasando la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación del comonómero fresco al reactor de polimerización se alimenta con la alimentación de disolvente. La alimentación fresca total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos posiciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada posición de inyección. La alimentación fresca se controla típicamente con cada inyector que recibe la mitad del flujo másico de alimentación fresca total. Los componentes catalíticos se inyectan en el reactor de polimerización a través de punzones para inyección especialmente diseñados y se inyecta cada uno de forma separada en la misma posición relativa en el reactor sin tiempo de contacto previo al reactor. La alimentación principal del componente catalítico está controlada por ordenador para mantener la concentración de monómero del reactor a un objetivo especificado. Los componentes de cocatalizador se alimentan en base a las relaciones molares especificadas calculadas para el componente catalítico principal. Inmediatamente después de cada posición de inyección fresca (o alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos Kenics. Los contenidos de cada reactor se circulan de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado refrigerante responsable de mantener el medio de reacción isoterma a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor se proporciona mediante una bomba de tornillo.

El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable del mantenimiento de la presión del primer reactor a un objetivo especificado). Cuando la corriente sale del reactor se pone en contacto con agua para parar la reacción. Además, varios aditivos tales como anti-oxidantes, pueden añadirse en este momento. La corriente pasa entonces a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos Kenics para dispersar de forma uniforme la muerte del catalizador y aditivos.

Después de la adición de 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 como preparación para la separación del polímero de los demás componentes de reacción de ebullición inferior. La corriente entra después a un sistema de separación y desvolatilización en dos etapas donde el polímero se saca del disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero no reaccionados. La corriente reciclada se purifica antes de entrar al reactor de nuevo. El fundido de polímero separado y desvolatilizado se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la peletización bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero los gránulos poliméricos sólidos se dejan manualmente en una caja para el almacenaje. Cada caja típicamente tiene ~544,3 kg (~1200 libras) de gránulos de polímero.

Las partes no poliméricas eliminadas en la etapa de desvolatilización se pasan a través de varias etapas de proceso que separan la mayoría del etileno que se elimina del sistema a una unidad de destrucción de ventilación (se recicla

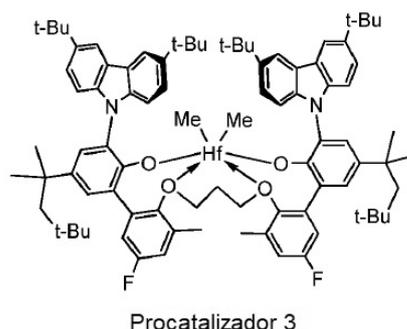
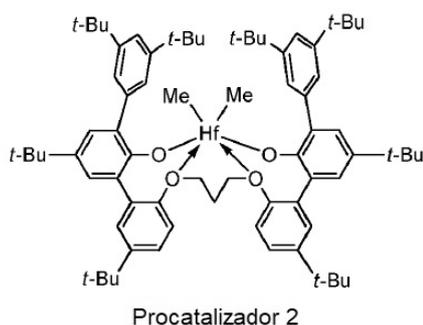
en unidades de fabricación). La mayoría del disolvente se recicla de nuevo al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente puede aún tener comonomero no reaccionado en él que se enriquece con comonomero fresco antes de la reentrada al reactor. Este enriquecimiento del comonomero es una parte esencial del método de control de densidad de producto. Este disolvente de reciclado puede tener todavía algo de hidrógeno que se enriquece después con hidrógeno fresco para alcanzar el objetivo de peso molecular de polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente deja el sistema como un co-producto debido al transporte de disolvente en las corrientes catalíticas y una pequeña cantidad de disolvente que es parte de comonomeros de grado comercial.

Las condiciones de polimerización en un único reactor, como se describe anteriormente, para Comparativa PE-A, Comparativa PE-B, Comparativa PE-C, Comparativa PE-D, Inventiva PE-1, Inventiva PE-2 e Inventiva PE-3 se presentan en la Tabla 1. Las propiedades para la Comparativa PE-A, Comparativa PE-B, Comparativa PE-C, Comparativa PE-D, Inventiva PE-1, Inventiva PE-2 e Inventiva PE-3, se probaron y se presentan en la Tabla 1.

Tabla I

	Unidades	Comparativa PE-A	Comparativa PE-B	Comparativa PE-C	Comparativa PE-D	inventiva PE-1	Inventiva PE-2	Inventiva PE-3
Procatalizador	n/a	2	3	3	2	1	1	1
Activador	n/a	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
Secuestrante	n/a	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO
Temperatura del reactor	°C	190	180	180	190	180	180	190
Conversión de C2	%	91,7	92,0	91,0	91,6	92,0	90,2	91,3
Concentración de H2	% en moles	0,17	0,06	0,33	0,19	0,5	0,49	0,01
Relación molar de C8/C2	sin unidad	0,0974	0,0974	0,0759	0,0549	0,0974	0,1560	0,3607
Alimentación de C2	(g/L)	7,1	6,0	9,3	6,9	6,1	10,0	7,0
Al/catalizador	sin unidad	13,7	24,8	22,4	15,1	25,0	24,0	25,1
Eficiencia ^a	10 ⁶ lbs (0,45x10 ⁶ kg) de polímero/lb (0,45 kg) M	0,59	2,79	3,59	0,80	2,56	3,38	2,22
r ₁₂	sin unidad	25,6	98,1	87,8	24,9	208,8	207,6	290,0
Densidad	g/cm ³	0,9109	0,9290	0,9326	0,9219	0,9370	0,9375	0,9219
I ₂	g/10 min	0,94	0,94	0,93	0,52	0,98	1,03	0,51
I ₁₀ /I ₂	g/10 min	8,89	8,36	8,08	10,72	5,39	5,37	6,10
M _w	g/mol	88838	95531	95814	93879	115016	113785	126312
M _n	g/mol	45553	39990	38992	45450	58285	60016	62996
PDI (M _w /M _n)	sin unidad	2,04	2,39	2,46	2,07	1,97	1,90	2,01
T _m (DSC)	°C	105,4	121,1	124,0	117,3	128,0	125,8	117,9
T _c (DSC)	°C	93,3	108,7	110,6	103,1	114,9	113,3	104,8
Ramificaciones de cadena larga (LCB)	LCB / 10000 C	no medido	no medido	0,331	0,177	0,132	0,154	no medido
Cantidad de Zr en la resina	ppm(w)	1,6 ± 0,1	n.d.	n.d.	1,2 ± 0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Cantidad de <<<Hf en la resina	ppm(w)	n.d.	0,29 ± 0,01	0,16 ± 0,01	n.d.	0,27 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,28 ± 0,01
Cantidad de Al en la resina	ppm(w)	7,8 ± 0,4	1,7 ± 0,1	2,7 ± 0,2	5,8 ± 0,3	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,2

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



Preparación de polímeros a base de etileno en un reactor dual* (* fuera del alcance de la presente invención)

5 Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de estrecho intervalo de ebullición disponible comercialmente bajo la marca comercial Isopar E de ExxonMobil Corporation) se purifican con cribas moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un alto grado de pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero (etileno) del reactor se presuriza por medio de un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente a 5,17 MPa (750 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza por medio de una bomba de desplazamiento positivo mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,17 MPa (750 psig). Los componentes catalíticos individuales se diluyen por lotes manualmente a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizaron a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,17 MPa (750 psig). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico, controlados de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

15 El sistema reactor de polimerización en disolución continua según la presente invención consiste en dos bucles completos con líquido, no adiabáticos, isotermos, circulantes e independientemente controlados que operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de todas las alimentaciones frescas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalítico. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno a cada reactor está controlada independientemente de la temperatura a cualquiera entre 5°C a 50°C y típicamente 40°C pasando la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero fresco a los reactores de polimerización puede alinearse manualmente para añadir comonómero a una de tres elecciones: el primer reactor, el segundo reactor, o el disolvente habitual y después dividir entre ambos reactores en proporción a la división de alimentación de disolvente. La alimentación fresca total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos posiciones por reactor aproximadamente con volúmenes de reactor iguales entre cada posición de inyección. La alimentación fresca se controla típicamente con cada inyector recibiendo la mitad del flujo másico de alimentación fresca total. Los componentes catalíticos se inyectan en el reactor de polimerización a través de los punzones de inyección especialmente diseñados y se inyectan cada uno separadamente en la misma posición relativa en el reactor sin tiempo de contacto previo al reactor. La alimentación de componente catalítico principal está controlada por ordenador para mantener la concentración de monómero del reactor a un objetivo especificado. Los componentes de cocatalizador se alimentan en base a las relaciones molares especificadas calculadas al componente catalítico principal. Inmediatamente después de cada posición de inyección fresca (o alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estática Kenics. Los contenidos de cada reactor se circulan de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado refrigerante responsable de mantener el medio de reacción isotermo a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor se proporciona mediante una bomba de tornillo. El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos 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 a un objetivo especificado) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. Cuando la corriente sale del reactor, se pone en contacto con agua para parar la reacción. Además, varios aditivos tales como anti-oxidantes, pueden añadirse en este momento. La corriente entonces pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática Kenics para dispersar de forma uniforme la muerte del catalizador y aditivos.

20 25 30 35 40 45 50 Después de la adición del aditivo, 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 como preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de ebullición inferior. La corriente entra entonces a un sistema de separación y desvolatilización en dos etapas donde el polímero se saca del disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero no reaccionado. La corriente reciclada se purifica antes de entrar de nuevo al reactor. El fundido de polímero separado y desvolatilizado se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la peletización bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y

se transfiere a una tolva. Las propiedades del polímero se validan entonces.

Las porciones no poliméricas eliminadas en la etapa de desvolatilización pasan a través de varias partes del equipo, que separan la mayoría del etileno que se elimina del sistema a una unidad de destrucción de ventilación (se recicla, sin embargo, en las unidades de fabricación). La mayoría del disolvente se recicla de nuevo al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente puede aún tener comonomero no reaccionado en él que se enriquece con comonomero fresco antes de volver a entrar al reactor. Este enriquecimiento del comonomero es una parte esencial del método de control de densidad del producto. Este disolvente de reciclado puede tener aún algo de hidrógeno que se enriquece después con hidrógeno fresco para alcanzar el objetivo de peso molecular de polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente deja el sistema como un co-producto debido al transporte de disolvente en las corrientes catalíticas y una pequeña cantidad de disolvente que es parte de comonomeros de grado comercial.

Las condiciones de polimerización en un sistema reactor dual, como se describe anteriormente, para la Comparativa PE-E, Comparativa PE-F, Comparativa PE-4 y Comparativa PE-5, se presentan en las Tablas 2 y 3. Las propiedades para la Comparativa PE-E, Comparativa PE-F, Comparativa PE-4 y Comparativa PE-5 se probaron, y se presentan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2

Medida	Unidades	Comparativa PE-E			Comparativa PE-4		
		Reactor 1	Reactor 2	Total	Reactor 1	Reactor 2	Total
Procatalizadores	n/a	2	3	n/a	2	1	n/a
Activador	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a
Secuestrante	n/a	MMAO	MMAO	n/a	MMAO	MMAO	n/a
Temperatura del reactor	°C	150	180	n/a	150	180	n/a
Conversión de C ₂	%	92,5	87,5	n/a	92,5	87,3	n/a
Concentración de H ₂	% en moles	0,170	0,262	n/a	0,170	0,668	n/a
Relación molar de C ₈ /C ₂	sin unidad	0,2145	0,0728	n/a	0,2145	0,2630	n/a
Alimentación de C ₂	(g/L)	5,00	9,60	n/a	4,94	9,20	n/a
Al/catalizador	sin unidad	25,3	25,7	n/a	25,3	26,0	n/a
Eficiencia	10 ⁶ lbs (0,45x10 ⁶ kg) de polímero/lb (0,45 kg) Ti	1,52	2,50	n/a	1,52	2,60	n/a
Densidad	g/cm ³	n/a	n/a	0,9121	n/a	n/a	0,9115
I ₂	g/10 min	n/a	n/a	1,05	n/a	n/a	1,06
I ₁₀ /I ₂	g/10 min	n/a	n/a	7,7	n/a	n/a	6,9
M _w	g/mol	n/a	n/a	101.278	n/a	n/a	107.611
M _n	g/mol	n/a	n/a	40.427	n/a	n/a	48.139
PDI (M _w /M _n)	sin unidad	n/a	n/a	2,51	n/a	n/a	2,24
T _m (DSC)	°C	n/a	n/a	83, 122	n/a	n/a	85, 122
T _c (DSC)	°C	n/a	n/a	70, 108	n/a	n/a	74, 108
Ramificaciones de cadena larga (LCB)	LCB / 10000 C	n/a	n/a	0,261	n/a	n/a	0,153
Cantidad de Zr en la resina	ppm(w)	n/a	n/a	n.d.	n/a	n/a	n.d.
Cantidad de <<<Hf en la resina	ppm(w)	n/a	n/a	0,17 ± 0,01	n/a	n/a	0,14 ± 0,01
Cantidad de Al en la resina	ppm(w)	n/a	n/a	3,8 ± 0,2	n/a	n/a	3,5 ± 0,2

Tabla 3

Medida	Unidades	Comparativa PE-F			Comparativa PE-5		
		Reactor 1	Reactor 2	Total	Reactor 1	Reactor 2	Total
Procatalizadores	n/a	2	3	n/a	2	1	n/a
Activador	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a
Secuestrante	n/a	MMAO	MMAO	n/a	MMAO	MMAO	n/a
Temperatura del reactor	°C	150	180	n/a	150	180	n/a
Conversión de C ₂	%	92,7	87,6	n/a	92,5	87,8	n/a
Concentración de H ₂	% en moles	0,134	0,524	n/a	0,134	0,996	n/a
Relación molar de C ₈ /C ₂	sin unidad	0,2068	0,1740	n/a	0,2068	0,3034	n/a
Alimentación de C ₂	(g/L)	4,85	9,70	n/a	5,10	9,80	n/a
Al/catalizador	sin unidad	25,1	25,1	n/a	25,0	24,8	n/a
Eficiencia	10 ⁶ lbs (0,45x10 ⁶ kg) de polímero/lb (0,45 kg) Ti	1,96	3,90	n/a	1,85	6,10	n/a
Densidad	g/cm ³	n/a	n/a	0,9133	n/a	n/a	0,9122
I ₂	g/10 min	n/a	n/a	0,92	n/a	n/a	0,95
I ₁₀ /I ₂	g/10 min	n/a	n/a	8,3	n/a	n/a	6,9
M _w	g/mol	n/a	n/a	100.393	n/a	n/a	105.851
M _n	g/mol	n/a	n/a	34.882	n/a	n/a	46.986
PDI (M _w /M _n)	sin unidad	n/a	n/a	2,88	n/a	n/a	2,25
T _M (DSC)	°C	n/a	n/a	90, 121	n/a	n/a	87, 121
T _C (DSC)	°C	n/a	n/a	79, 105	n/a	n/a	76, 107
Ramificaciones de cadena larga (LCB)	LCB / 10000 C	n/a	n/a	0,314	n/a	n/a	0,168
Cantidad de Zr en la resina	ppm(w)	n/a	n/a	n.d.	n/a	n/a	n.d.
Cantidad de <<<Hf en la resina	ppm(w)	n/a	n/a	0,09 ± 0,01	n/a	n/a	0,05 ± 0,01
Cantidad de Al en la resina	ppm(w)	n/a	n/a	2,8 ± 0,2	n/a	n/a	2,7 ± 0,2

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

- 5 Las reacciones de polimerización se realizan a 140°C y 190°C. Se usó un reactor Parr de 2 litros en la polimerizaciones. Todas las alimentaciones se pasaron a través de columnas de alúmina y catalizador Q-5™ (disponible de Engelhard Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor. Las disoluciones de procatalizador y activador se manejaron en la cabina de manipulación con guantes. A 140°C, un reactor de 2 litros agitado se cargó con aproximadamente 605 g de disolvente de alcanos mezclados y 300 g de comonomero 1-octeno. Mientras el reactor estaba alcanzando la temperatura de polimerización, 10 µmoles de MMAO se añadieron al reactor como un secuestrante para trazas de O₂ y agua. Una vez a la temperatura, el reactor se saturó con etileno a 1,99 MPa (288 psig). A 190°C, un reactor de 2 litros se cargó con aproximadamente 520 g de disolvente de alcanos mezclados y 300 g de comonomero 1-octeno. Mientras el reactor estaba alcanzando la temperatura de polimerización, 10 µmoles de MMAO se añadieron al reactor como un secuestrante para trazas de O₂ y agua. Una vez a la temperatura, el reactor se saturó con etileno a 2,76 MPa (400 psig). Los procatalizadores y el activador, como disoluciones diluidas en tolueno, se mezclaron y se transfirieron a un tanque de adición de catalizador y se inyectaron al reactor. Las condiciones de polimerización se mantuvieron durante 10 minutos con el etileno añadido a demanda. El calor se quitó de forma continua del recipiente de reacción a través de una bobina de enfriamiento interno. La disolución resultante se eliminó del reactor y se estabilizó por adición de 10 mL de una disolución de tolueno que contenía aproximadamente 67 mg de un antioxidante de fenol impedido (Irganox™ 1010 de Ciba Geigy Corporation) y 133 mg de un estabilizador de fósforo (Irgafos™ 168 de Ciba Geigy Corporation). Entre marchas de polimerización, se realizó un ciclo de lavado en que 850 g de alcanos mezclados se añadieron al reactor y el reactor se calentó a
- 10
- 15
- 20

160°C. El reactor se vació entonces del disolvente caliente inmediatamente antes de empezar una nueva marcha de polimerización. Los polímeros se recuperaron secando durante aproximadamente 12 h en un horno al vacío con incremento de temperatura con un punto de referencia final de 140°C.

5 Los ejemplos de reactor por lotes 1-12 (BRE 1-12) se prepararon según el proceso anterior según las condiciones presentadas en las Tablas 4 y 5, y BRE 1-12 se probaron por sus propiedades, y esas propiedades se enumeran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4

Ejemplo núm.	Temp. (°C)	IsoparE (g)	Octeno (g)	Presión MPa (psi)	Catalizador Nombre	Etileno		Rendimiento (g)	Eficiencia (gpoli/gMetal)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	Octeno % en moles
						(g) Inicial	(g) Añadido						
BRE-1	140	605	300	1,99 (288)	1	44,3	12,1	29,8	8.347.807	121,4	711.453	3,22	1,0
BRE-2	140	605	300	1,99 (288)	5	44,5	2,6	9,2	2.577.175	121,6	1.154.476	2,69	1,1
BRE-3	140	605	300	1,99 (288)	5	44,2	3,4	12	2.689.226	120,5	1.386.068	2,35	0,7
BRE-4	190	520	300	2,76 (400)	5	43,9	7,6	9,7	2.173.791	121,2	213.791	2,14	0,9
BRE-5	190	520	300	2,76 (400)	5	44,5	10,2	11,6	649.896	116,0	448.585	2,90	1,2

Activador: RIBS-2; Secuestrante: MMAO; Tiempo de marcha = 10 min

Tabla 5

Ejemplo núm.	Temp. (°C)	IsoparE (g)	Octeno (g)	Presión MPa (psi)	Procatizador Nombre	Etileno		Rendimiento (g)	Eficiencia (gpoli/gMetal)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	Octeno % en moles
						(g) Inicial	(g) Añadido						
BRE-6	140	605	300	1,99 (288)	4	43,2	8,2	19,8	5.546.529	101,9	574.966	2,40	3,5
BRE-7	140	605	300	1,99 (288)	6	43,4	4,1	21,8	1.526.696	101,5	786.264	2,44	2,5
BRE-8	140	605	300	1,99 (288)	6	44,3	12	26,5	1.855.846	102,7	938.948	3,12	2,3
BRE-9	140	605	300	1,99 (288)	6	43,7	4	22,3	1.561.712	103,6	937.825	2,73	2,8
BRE-10	190	520	300	2,76 (400)	6	44,2	14,1	17,9	1.253.572	103,5	309.950	2,90	3,1
BRE-11	190	520	300	2,76 (400)	6	44,1	13,1	18,5	1.295.591	106,8	323.298	2,87	3,1
BRE-12	190	520	300	2,76 (400)	4	43,4	7,7	11,6	3.249.482	99,4	262.854	2,23	3,8

Activador: RIBS-2; Secuestrante: MMAO; Tiempo de marcha = 10 min

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Densidad

- 5 Las muestras que se miden por densidad se preparan según la norma ASTM D-1928. Las medidas se hacen dentro de una hora de presión de la muestra usando la norma ASTM D-792, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión (I_2) se mide de acuerdo con la norma ASTM-D 1238, Condición 190°C/2, 16 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos. La tasa de flujo de fusión (I_{10}) se mide de acuerdo con la norma ASTM-D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos.

10 Cristalinidad por DSC

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) puede usarse para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero sobre un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, el DSC Q1000 de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un automuestreador se usa para realizar este análisis. Durante la prueba, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presiona en fundido en una película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría después al aire a temperatura ambiente (~25°C). Una muestra de 3-10 mg, 6 mm de diámetro, se extrae del polímero enfriado, se pesa, se pone en un recipiente de aluminio ligero (alrededor de 50 mg), y se cierra por doblado. Se realiza entonces el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

- 20 El comportamiento térmico de la muestra se determina aumentando y disminuyendo la temperatura de la muestra para crear un flujo de calor frente al perfil de temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se deja en isoterma durante 3 minutos para eliminar su historia térmica. Después, 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. La muestra se calienta después a 150°C (esta es la subida del "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se graban las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza ajustando los puntos finales de la línea base desde el principio de la cristalización a -20°C. La curva de calentamiento se analiza ajustando los puntos finales de la línea base desde -20°C al final de la fusión. Los valores determinados son temperatura de fusión pico (T_m), temperatura de cristalización pico (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para las muestras usando la ecuación apropiada, por ejemplo, para el interpolímero de etileno/alfa-olefina usando la Ecuación 1, como se muestra en la Figura 1.

- 30 El calor de fusión (H_f) y la temperatura de fusión pico se presentan desde la curva del segundo calentamiento. La temperatura de cristalización pico se determina a partir de la curva de calentamiento.

Barrido de frecuencia por Espectroscopia mecánica dinámica (DMS)

- 35 Se realizaron barridos de frecuencia a temperatura constante, de reología en fusión, usando un reómetro del Sistema de expansión reométrica avanzada (ARES) 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 en una distancia de 2,0 mm y a una presión constante de 10%. El intervalo de frecuencia fue de 0,1 a 100 radianes/segundo. La respuesta a la tensión se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de los que se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la viscosidad de fusión dinámica (η^*).

Cromatografía por permeación en gel (GPC)

- 40 Los interpolímeros de etileno/alfa-olefina se probaron para sus propiedades por medio de GPC, según el siguiente procedimiento. El sistema GPC consiste en un cromatógrafo a alta temperatura de 150°C de Waters (Milford, MA) (otros instrumentos de GPC a alta temperatura adecuados incluyen el Modelo 210 y Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, RU)) equipado con un refractómetro diferencial (RI) en el equipo. Los detectores adicionales pueden incluir un detector infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA), y un viscosímetro de disolución de 4 capilares 150R de Viscotek (Houston, TX). Un GPC con los últimos dos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina a veces como "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo generalmente se refiere al GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usan o el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz con propósitos de cálculo. La recogida de datos se realiza usando el programa TriSEC de Viscotek, Versión 3, y un Gestor de Datos DM400 de 4 canales de Viscotek. El sistema está equipado también con un dispositivo de desgasificado de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, RU). Pueden usarse columnas de GPC a alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas de 13 micras Shodex HT803 de 30 cm de largo o cuatro columnas de Polymer Labs de 30 cm de empaquetado de tamaño de poro mixto de 20 micras (MixA LS, Polymer Labs). El compartimiento del carro de muestras se opera a 140°C y el compartimiento de columna 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 la muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se burbujan con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través del GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

- 5 El conjunto de la columna de GPC se calibra antes de realizar los ejemplos realizando veintiún patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecho. El peso molecular (MW) de los patrones oscila de 580 a 8.400.000 gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "en coctel". Cada mezcla de patrones tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se compran de Polymer Laboratories (Shropshire, RU). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de estándares estrechos se realizan primero y en orden de la disminución del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de estándar de poliestireno se convierten a M_w de polietileno usando los valores K y a (a veces denominado como α) de Mark-Houwink mencionados más tarde para el poliestireno y el polietileno. Véase la sección de Ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con 3D-GPC, se obtienen también el peso molecular promedio en peso absoluto (" $M_{w, Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca independientemente de los patrones de polietileno estrechos adecuados usando las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Estos patrones de polietileno lineales estrechos pueden obtenerse de Polymer Laboratories (Shropshire, RU; Partes Núms. PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque sistemático para la determinación de desplazamientos multi-detector se realiza de una manera consecuente con lo publicado por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados logarítmicos del detector triple (M_w y viscosidad intrínseca) del poliestireno ancho 1683 de Dow (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de calibrado de la columna estándar estrecha a partir de la curva de calibrado de patrones de poliestireno estrechos. Los datos de peso molecular, teniendo en cuenta la determinación de desplazamiento de volumen del detector, se obtienen de una manera consecuente con los publicados por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada total usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y la constante del detector de masas derivado de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz deberían determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro puede conseguirse usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como Materiales de referencia patrón (SRM) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se asumen lo suficientemente bajas como para eliminar los efectos del coeficiente viral 2° de direccionamiento (efectos de concentración en el peso molecular).

40 g' por 3D-GPC

El índice (g') para el polímero de muestra se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración descritos en el método de Cromatografía por permeación de gel anterior con polietileno homopolímero SRM 1475a (o una referencia equivalente). Los desplazamientos del detector de dispersión de luz y viscosímetro se determinan respecto al detector de concentración como se describe en el calibrado. Las líneas base se restan de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración y las ventanas de integración se ajustan entonces asegurándose de integrar todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indica la presencia de polímero detectable desde el cromatograma de índice de refracción. Un polietileno homopolímero lineal se usa para establecer una línea de referencia lineal de Mark-Houwink (MH) inyectando una referencia de polietileno de amplio peso molecular tal como patrón SRM1475a estándar, calculando el archivo de datos y grabando la viscosidad intrínseca (IV) y peso molecular (M_w), cada uno derivado de los detectores de dispersión de luz y viscosidad respectivamente y la concentración como se determina a partir de la constante de masas del detector de RI para cada porción cromatográfica. Para el análisis de muestras el procedimiento para cada porción cromatográfica se repite para obtener una línea de Mark-Houwink de muestra. Notar que para algunas muestras los datos de menores pesos moleculares, la viscosidad intrínseca y el peso molecular pueden necesitar extrapolarse de manera que el peso molecular y la viscosidad intrínseca medidos se aproximan asintóticamente a una curva de calibrado de GPC de homopolímero lineal. Para este fin, muchas muestras de polímero a base de etileno altamente ramificado necesitan que la referencia lineal se desplace ligeramente para tener en cuenta la contribución de la ramificación de cadena corta antes de proceder con el cálculo del índice de ramificación de cadena larga (g').

60 Una g' inicial (g'_i) se calcula para cada porción cromatográfica de muestra ramificada (i) y midiendo el peso molecular (M_i) según la Ecuación 2, como se muestra en la Figura 2, donde el cálculo utiliza el $IV_{\text{referencia lineal}, j}$ a un peso

molecular equivalente, M_i , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, la porción IV de la muestra (i) y la porción IV de referencia (j) tienen el mismo peso molecular ($M_i = M_j$). Por simplicidad, las porciones IV_{referencia lineal,j} se calculan a partir de un ajuste polinómico de quinto orden de la representación de Mark-Houwink de referencia. La relación IV, o g_i' , se obtiene solo a pesos moleculares mayores que 3.500 por las limitaciones de señal a ruido en los datos de dispersión de luz. El número de ramificaciones a lo largo del polímero de muestra (B_n) a cada porción de datos (i) puede determinarse usando la Ecuación 3, como se muestra en la Figura 3, asumiendo un factor épsilon de protección de viscosidad de 0,75.

Finalmente, la cantidad LCBf promedio por 1000 carbonos en el polímero a través de todas las porciones (i) puede determinarse usando la Ecuación 4, como se muestra en la Figura 4.

10 Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

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

15 El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración como se describe anteriormente. Las líneas base se restan entonces de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. Las ventanas de integración se ajustan entonces para asegurar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de peso molecular bajo en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable desde el cromatograma de índice de refracción. Los patrones lineales de polietileno se usan entonces para establecer las constantes de Mark-Houwink de polietileno y poliestireno como se describe anteriormente. Tras obtener las constantes, los dos valores se usan para construir dos calibrados convencionales ("cc") de referencia lineal para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca de polietileno como una función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 5 y 6, Figuras 5 y 6, respectivamente.

25 El índice de ramificación gpcBR es un método sólido para la caracterización de ramificación de cadena larga. Véase Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos trozo a trozo 3D-GPC usados tradicionalmente en la determinación de valores g' y cálculos de frecuencia de ramificación en favor de áreas del detector de polímero completo y productos del punto de área. A partir de los datos de 3D-GPC, se puede obtener el M_w en volumen de la muestra mediante el detector de dispersión de luz (LS) usando el método del área pico. El método evita la relación trozo a trozo de la señal del detector de dispersión de luz sobre la señal del detector de concentración como se necesita en la determinación de g' .

35 El cálculo del área en la Ecuación 7, mostrada en la Figura 7, ofrece más precisión porque como un área de muestra total es mucho menos sensible a la variación provocada por el ruido del detector y los ajustes de GPC en la línea base y los límites de integración. De manera más importante, el cálculo del área pico no está afectado por los desplazamientos de volumen del detector. De forma similar, la viscosidad intrínseca de la muestra a alta precisión (IV) se obtiene por el método del área mostrada en la Ecuación 8, como se muestra en la Figura 8, donde DP_i representa la señal de presión diferencial monitorizada directamente desde el viscosímetro en línea.

40 Para determinar el índice de ramificación gpcBR, el área de elución de dispersión de luz para el polímero de muestra se usa para determinar el peso molecular de la muestra. El área de elución del detector de 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 SRM1475a o un equivalente, se determinan usando los calibrados convencionales tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución, para Ecuaciones 9 y 10, como se muestra en las Figuras 9 y 10, respectivamente.

45 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 del calibrado convencional, M_w es el peso molecular promedio en peso medido, y $M_{w,cc}$ es el peso molecular promedio en peso del calibrado convencional. El M_w por dispersión de luz (LS) que usa la Ecuación 7, como se muestra en la Figura 7, se denomina normalmente como M_w absoluto; mientras que el $M_{w,cc}$ de la Ecuación 9, como se muestra en la Figura 9, que usa la curva de calibrado de peso molecular GPC convencional se denomina a menudo como M_w de la cadena polimérica. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus respectivos volúmenes de elución, el calibrado convencional correspondiente como se describe previamente, y la concentración (C_i) derivada de la respuesta del detector de masas. Los valores que no son subíndice son valores medidos en base al detector de masas, LALLS, y las áreas del viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta de forma iterativa hasta que la muestra de referencia lineal tiene un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y Log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para polietileno, y 0,722 y -3,993 para poliestireno, respectivamente.

Una vez que los valores K y α se han determinado, el procedimiento se repite usando las muestras ramificadas. Las

muestras ramificadas se analizan usando las constantes de Mark-Houwink como los mejores valores de calibrado "cc" y aplicando las Ecuaciones 7-11, como se muestran en la Figura 7-11, respectivamente.

La interpretación de gpcBR es directa. Para polímeros lineales, el gpcBR calculado de la Ecuación 11, como se muestra en la Figura 11, estará cerca de cero ya que los valores medidos por LS y viscosimetría estarán cerca del patrón de calibrado convencional. Para polímeros ramificados, gpcBR será mayor que cero, especialmente con altos niveles de LCB, por 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) de polímero medido. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio de IV fraccional debido al efecto de contracción de tamaño molecular como resultado de la ramificación polimérica. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción de tamaño molecular de IV al nivel de 50% y 200%, respectivamente, frente a la molécula de polímero lineal del peso equivalente.

Para estos Ejemplos particulares, la ventaja de usar gpcBR en comparación con el índice g' y los cálculos de frecuencia de ramificación es debido a la mayor precisión de gpcBR. Todos los parámetros usados en la determinación del índice gpcBR se obtienen con buena precisión y no están afectados en detrimento por la baja respuesta del detector 3D-GPC a alto peso molecular del detector de concentración. Los errores en el ajuste del volumen del detector además no afectan a la precisión de la determinación del índice de 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 distribución del comonomero se realiza con Fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)). Se usa orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT) como disolvente. La preparación de la muestra se hace con automuestreador a 160°C durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique otra cosa). El volumen de inyección es 300 μ l. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min desde 110°C a 30°C, el equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min desde 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización está a 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es a 0,50 ml/min. El dato se recoge a un punto de dato/segundo.

La columna CEF se empaqueta por the Dow Chemical Company con perlas de vidrio a 125 μ m \pm 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubo de acero inoxidable de 0,317 cm (1/8 de pulgada). Las perlas de vidrio se lavan en ácido por MO-SCI Specialty con la petición de the Dow Chemical Company. El volumen de columna es 2,06 ml. El calibrado de temperatura de la columna se realiza usando una mezcla de polietileno lineal de Material de Referencia Patrón NIST 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de manera que el polietileno lineal NIST 1475a tiene una temperatura pico a 101,0°C, y Eicosano tiene una temperatura pico de 30,0°C. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal NIST 1475a (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, puro \geq 97,0%, 1 mg/ml). Se alcanza una separación de línea base de hexacontano y polietileno NIST 1475a. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0°C) al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0°C es 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C es <1,8% en peso. La resolución de la columna CEF se define en la ecuación 12, mostrada en la Figura 12, donde la resolución de la columna es 6,0.

Método CDC

La constante de distribución de comonomero (CDC) se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF. CDC se define como Índice de distribución de comonomero dividido por Factor de forma de la distribución de comonomero multiplicando por 100 como se muestra en la Ecuación 13, Figura 13.

El índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de cadenas poliméricas con el contenido de monómero oscilando de 0,5 de contenido de comonomero medio (C_{medio}) y 1,5 de C_{medio} de 35,0 a 119,0°C. El Factor de forma de distribución de comonomero se define como una relación de la anchura media de perfil de distribución de comonomero dividida por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero a partir de la temperatura pico (T_p).

El CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF, y CDC se define como Índice de distribución de comonomero dividido por Factor de forma de distribución de comonomero multiplicando por 100 como se muestra en la Ecuación 13, Figura 13, y en el que el índice de distribución de comonomero representa la fracción en peso total de cadenas poliméricas con el contenido de comonomero oscilando de 0,5 de contenido de comonomero medio (C_{medio}) y 1,5 de C_{medio} desde 35,0 a 119,0°C, y en el que el factor de forma de distribución de comonomero se define como una relación de la anchura media del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero desde la temperatura pico (T_p).

CDC se calcula según las siguientes etapas:

(A) Obtener la fracción en peso a cada temperatura (T) ($w_T(T)$) de 35,0°C a 119,0°C con un aumento por etapa de temperatura de 0,200°C desde CEF según la Ecuación 14, como se muestra en la Figura 14;

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

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

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

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

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

(G) Obtener la altura de pico máxima a partir del perfil de distribución de comonomero CEF buscando cada punto de dato para el pico mayor de 35,0°C a 119,0°C (si los dos picos son idénticos, entonces el pico de menor temperatura se selecciona); la anchura media se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura de delante y la temperatura de detrás a la mitad de la altura del pico máximo, la temperatura de delante a la mitad del pico máximo se busca por delante de 35,0°C, mientras que la temperatura de detrás a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás de 119,0°C, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas picos es igual o mayor que 1,1 veces la suma de la anchura media de cada pico, la anchura media de la composición de polímero a base de etileno inventivo se calcula como el promedio aritmético de la anchura media de cada pico; y

(H) Calcular la desviación estándar de la temperatura (Desv. Est.v) según la Ecuación 17, como se muestra en la Figura 17.

Método de viscosidad de corte cero por deformación

Las viscosidades de corte cero se obtienen por medio de pruebas de deformación que se realizan 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 reométrico se ajusta a la temperatura de prueba durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los elementos fijos. A la temperatura de prueba se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se dejó llegar al equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se baja después a 50 μ m por encima del hueco de prueba deseado (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja al hueco deseado. Las medidas se hacen bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 L/min. Tiempo de deformación por defecto se ajusta para 2 horas.

Una tensión de corte baja constante de 20 Pa se aplica para todas las muestras para asegurar que la velocidad de corte en estado estacionario es suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de corte en estado estacionario resultantes están en el 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 el último 10% de la ventana de tiempo de la representación de $\log(J(t))$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es cumplimiento de la deformación y t es el tiempo de deformación. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario, después la prueba de deformación se para. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple los criterios en 30 minutos. La velocidad de corte a estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de dato en el último 10% de la ventana de tiempo de la representación de frente a t , donde ϵ es tensión. La viscosidad de corte cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la velocidad de corte a estado estacionario.

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

Relación de viscosidad de corte cero

La relación de viscosidad de corte cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad de corte cero (ZSV) del polímero inventivo a la ZSV de un material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente ($M_{w, \text{GPC}}$) como se muestra en la Ecuación 18, como se muestra en la Figura 18.

El valor η_0 (en Pa.s) se obtiene desde la prueba de deformación a 190°C por medio del método descrito anteriormente. Se sabe que la ZSV de polietileno lineal η_{0L} tiene una dependencia de la ley de potencia en su M_w cuando el M_w está por encima del peso molecular crítico M_c . Un ejemplo de dicha relación se describe en Karjala et al. (Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66ª, 887-891) como se muestra en la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, para calcular los valores ZSVR. En 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 como se define inmediatamente a continuación.

Determinación de M_{w-gpc}

Para obtener los valores M_{w-gpc} , el sistema cromatográfico consiste en o un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimientos de la columna y el carro se operan a 140°C. Se usan tres columnas mezcladas B de 10- μ m de Polymer Laboratories con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (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. El calibrado del conjunto de columna de GPC se realiza con veintidós patrones de poliestireno de peso molecular estrecho comprados de Polymer Laboratories. Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convierten a pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 20, como se muestra en la Figura 20.

En 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. Un polinomio del tercer orden se determina para construir el calibrado de peso molecular logarítmico como una función de volumen de elución. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el programa TriSEC de Viscotek, versión 3.0. La precisión del peso molecular promedio en peso M_w es excelente a < 2,6%.

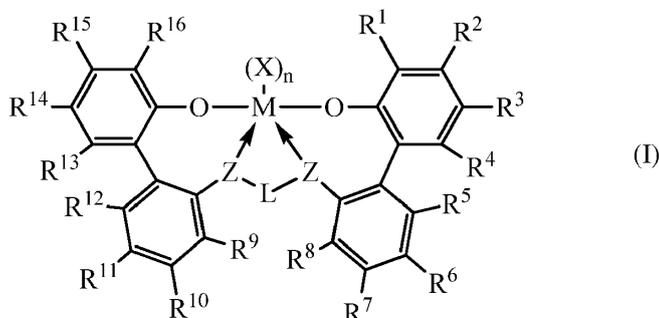
Caracterización de polímero. Las temperaturas de fusión (T_m) y de transición al cristal (T_g) del polímero se midieron por calorimetría de barrido diferencial (Q2000 DSC, TA Instruments, Inc.). Las muestras se calentaron primero de temperatura ambiente a 200°C usando la característica "de salto". Después de mantenerse a esta temperatura durante 4 min, las muestras se enfriaron a -90°C a 10°C /min, se mantuvieron durante 4 min, y se calentaron entonces de nuevo a 200°C. Se determinó la información de distribución de peso molecular (M_w , M_n) por análisis en un Cromatógrafo de permeación en gel a alta temperatura con dilución asistida por robótica (RAD-GPC) construido por Dow a medida. 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) estabilizado por 300 ppm de BHT en viales tapados mientras se agita. Se diluyeron entonces a 1 mg/mL inmediatamente antes de inyectarse una alícuota de 400 μ L de la muestra. El GPC utilizó dos (2) columnas MIXED-B de 10 μ m de gel Polymer Labs PL (300 mm x 10 mm) a un caudal de 2,0 mL/minuto a 150°C. La detección de la muestra se realizó usando un detector PolyChar IR4 en modo concentración. Se utilizó un calibrado convencional de patrones de poliestireno (PS) estrecho, con unidades aparentes ajustadas a homo-polietileno (PE) usando coeficientes de Mark-Houwink conocidos para PS y PE en TCB a esta temperatura. Para determinar la incorporación de 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 h mientras se agitaba. Una alícuota de 100 μ L de cada disolución de polímero/TCB se depositó en células individuales en una placa de silicio a medida a 160°C bajo inertización con nitrógeno. La placa se mantuvo a 160°C durante 45 minutos, y después se quitó del calor y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La placa se analizó entonces usando un espectrómetro infrarrojo Nicolet Nexus 670 FT-IR ESP. El % en moles de 1-octeno en cada muestra se determinó tomando una relación del área de CH_3 (1382,7-1373,5 números de onda) al área de CH_2 (1525-1400 números de onda) y normalizando a una curva estándar generada a través del análisis de RMN de los patrones de polímero de etileno-co-1-octeno.

La presente invención puede expresarse en otras formas sin separarse del espíritu y los atributos esenciales de los mismos, y, por consiguiente, debería hacerse referencia a las reivindicaciones anexas, más que a la memoria precedente, como indica el alcance de la invención.

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 catalíticos y opcionalmente uno o más segundos sistemas catalíticos en un único reactor, en el que el primer sistema catalítico comprende;

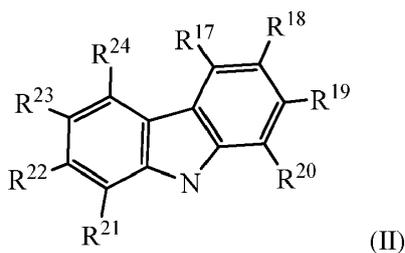
5 (a) uno o más procatalizadores que comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I):



en el que:

M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en el que 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 toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de una forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y cada Z es independientemente O, S, N hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o P hidrocarbilo (C₁-C₄₀); y L es hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀), en el que el hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una parte que comprende una estructura conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que se une a los átomos Z en la fórmula (I) (a la que está unido L) y el heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una parte que comprende una estructura conectora de 3 átomos a 10 átomos que se une a los átomos Z en la Fórmula (I), en el que cada uno de los 3 a 10 átomos de la estructura conectora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o independientemente es O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en el que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o está ausente; y

R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y una combinación de los mismos; y, en el que al menos R¹, R¹⁶, o ambos comprenden la fórmula (II), y preferiblemente R¹ y R¹⁶ son iguales;



en el que R¹⁷⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y una combinación de los mismos; y

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

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

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

cuando R^9 es H, entonces R^8 es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (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 , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ o átomo de halógeno;

5 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 , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R^S ;

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

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

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

15 3. El proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dos o más grupos R de R^{2-8} , R^{9-15} o R^{20-24} se combinan en estructuras anulares, teniendo dichas estructuras anulares de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

20 4. El proceso de polimerización para producir polímeros a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que 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 , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos está sustituido independientemente con uno o más sustituyentes R^S .

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

Ecuación 1

Fig. 1

$$g_i' = (IV_{\text{muestra}_i} / IV_{\text{referencia lineal}_j})$$

Ecuación 2

Fig. 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

Fig. 3

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

Ecuación 4

Fig. 4

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

Ecuación 5

Fig. 5

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

Ecuación 6

Fig. 6

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

Ecuación 7

Fig. 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

Fig. 8

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

Ecuación 9

Fig. 9

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

Ecuación 10

Fig. 10

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

Ecuación 11

Fig. 11

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura pico de NIST 1475a} - \text{Temperatura pico de Hexacontano}}{\text{Anchura a media altura de NIST 1475a} + \text{Anchura a media altura de Hexacontano}}$$

Ecuación 12

Fig. 12

$$CDC = \frac{\text{Índice de distribución de comonomero}}{\text{Factor de forma de distribución de comonomero}} = \frac{\text{Índice de distribución de comonomero}}{\text{Anchura media/Desv. Est.}} * 100$$

Ecuación 13

Fig. 13

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

Ecuación 14

Fig. 14

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

Ecuación 15

Fig. 15

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

$$R^2 = 0,997$$

Ecuación 16

Fig. 16

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

Ecuación 17

Fig. 17

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

Ecuación 18

Fig. 18

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

Ecuación 19

Fig. 19

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

Ecuación 20

Fig. 20