

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 524**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013 PCT/US2013/073979**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14105413**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13811737 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2938644**

54 Título: **Procedimiento para la polimerización de etileno y octeno**

30 Prioridad:

27.12.2012 US 201261746201 P

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

26.03.2020

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 2 750 524 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

Procedimiento para la polimerización de etileno y octeno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un polímero basado en etileno.

5 Antecedentes de la invención

Los polímeros basados en olefina tales como polietileno y/o polipropileno se producen mediante diferentes sistemas catalíticos. La selección de dicho sistema catalítico usado en el procedimiento de polimerización de los polímeros basados en olefina es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de dichos polímeros basados en olefina.

- 10 El polietileno se conoce para usar en la fabricación de una amplia variedad de artículos. El procedimiento de polimerización del polietileno puede variar en una serie de aspectos para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes que tienen diferentes propiedades físicas que hacen a las diferentes resinas adecuadas para usar en diferentes aplicaciones. Se sabe en general que el polietileno se puede producir en reactores de circuito cerrado en fase de disolución en los que el monómero etileno y opcionalmente uno o más comonómeros alfa-olefinas, que típicamente tienen de 3 a 10 átomos de carbono, se hacen circular en presencia de uno o más sistemas catalíticos bajo presión por un reactor de circuito cerrado mediante una bomba de circulación. Los monómeros de etileno y uno o más comonómeros opcionales están presentes en un diluyente líquido, tal como un alcano o isoalcano, por ejemplo, isobutano. También se puede añadir hidrógeno al reactor. Los sistemas catalíticos para producir polietileno típicamente pueden comprender un sistema catalítico basado en cromo, un sistema catalítico de Ziegler Natta y/o un sistema catalítico molecular (de metaloceno o no metaloceno). Los reaccionantes en el diluyente y el sistema catalítico se hacen circular a una temperatura de polimerización elevada por el reactor de circuito cerrado produciendo así homopolímero y/o copolímero de polietileno, dependiendo de si están presentes o no uno o más comonómeros. De forma periódica o continua, parte de la mezcla de reacción, incluyendo el producto de polietileno disuelto en el diluyente, junto con el etileno y uno o más comonómeros opcionales sin reaccionar, se retira del reactor de circuito cerrado. Cuando se retira la mezcla de reacción del reactor de circuito cerrado, se puede procesar para separar el producto de polietileno del diluyente y los reaccionantes sin reaccionar, recirculándose típicamente el diluyente y los reaccionantes sin reaccionar de nuevo al reactor de circuito cerrado. Alternativamente, la mezcla de reacción se puede enviar a un segundo reactor, p. ej., reactor de circuito cerrado, conectado en serie al primer reactor de circuito cerrado donde se puede producir una segunda fracción de polietileno.
- 20
- 25
- 30 El documento WO-A-2011/146044 describe un procedimiento que polimeriza selectivamente el etileno en presencia de una alfa-olefina, y un complejo de metal-ligando (precatizador) y catalizador útil en dichos procedimientos y composiciones relacionadas.

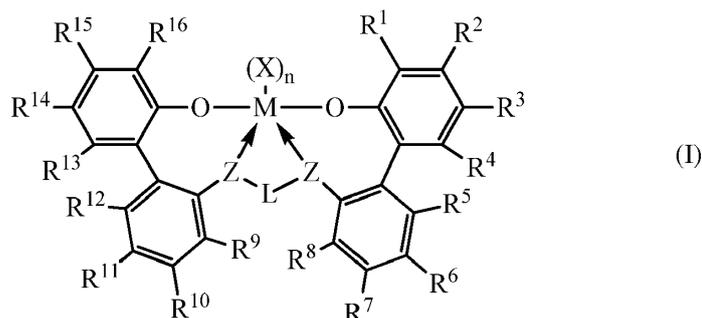
A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de sistemas catalíticos adecuados para la polimerización de poliolefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, todavía es necesario un procatalizador y un sistema catalítico que presenten alta selectividad frente al etileno a temperaturas de reacción más altas; facilitando así la producción de polímeros de peso molecular más alto a temperaturas de reacción relativamente más altas. Además, a pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de poliolefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, con propiedades mejoradas, todavía es necesario un polietileno que tenga propiedades mejoradas.

35

Compendio de la invención

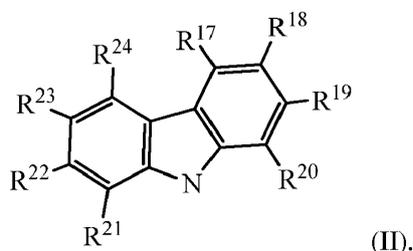
- 40 La presente invención proporciona un procedimiento de polimerización de etileno que comprende polimerizar etileno y octeno en presencia de uno o más primeros sistemas catalíticos y opcionalmente uno o más segundos sistemas catalíticos en un sistema de doble reactor o un sistema de múltiples reactores, en donde el primer sistema catalítico comprende;

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



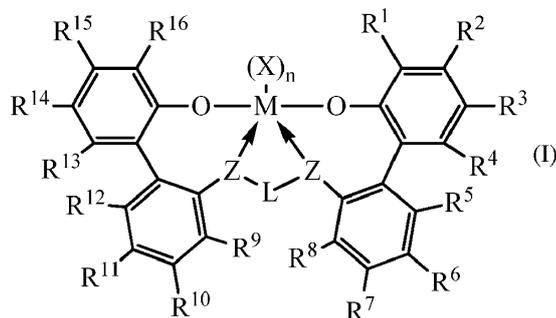
en donde:

- M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y cada X independientemente es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se consideran juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de forma que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y cada Z independientemente es O, S, N-hidrocarbilo(C₁-C₄₀) o P-hidrocarbilo(C₁-C₄₀); y L es hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀), en donde el hidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una parte que comprende una cadena principal conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I) (a los que está unido L) y el heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) tiene una parte que comprende una cadena principal conectora de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal conectora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (C₃-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono, O, S, S(O), Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o está ausente; y
- R¹⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y sus combinaciones; y en donde al menos R¹, R¹⁶, o ambos comprenden el compuesto de fórmula (II), y preferiblemente R¹ y R¹⁶ son iguales;



- 20 Cuando R²² es H, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; o
- 25 Cuando R¹⁹ es H, entonces R²² es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; 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
- 30 Cuando R⁸ es H, entonces R⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; o
- 35 Cuando R⁹ es H, entonces R⁸ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; y/o
- Opcionalmente dos o más grupos R (por ejemplo, de R⁹⁻¹⁵, R⁹⁻¹³, R⁹⁻¹², R²⁻⁸, R⁴⁻⁸, R⁵⁻⁸) se pueden combinar entre sí en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo 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)-, hidrocarbilenilo y heterohidrocarbilenilo está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R^S.
- Cada R^S independientemente es un átomo de halógeno, polifluoro sustitución, perfluoro sustitución, 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 consideran juntos para formar un alquileo (C₁-C₁₈) no sustituido, en donde cada R independientemente es un alquilo(C₁-C₁₈) no sustituido; y
- 45 (b) uno o más cocatalizadores; en donde la relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles de uno o más cocatalizadores es de 1:10 000 a 100:1; de modo que se produce un copolímero de etileno/octeno que comprende de 0.5 a 3 por ciento en moles de unidades derivadas del octeno, y de 97 a 99.5 por ciento en moles de unidades derivadas del etileno.

En una realización, se proporciona un procatalizador que comprende un complejo de metal-ligando de fórmula (I):



en donde:

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

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

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

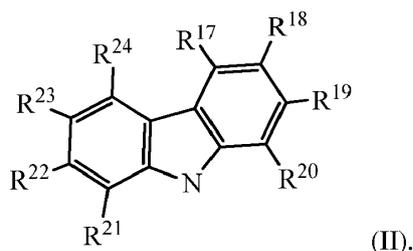
X y n se eligen de forma que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y

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

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

15 independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o está ausente; y

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



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

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

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

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

35 Cuando R⁹ es H, entonces R⁸ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂,

$N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , 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; y/o

5 Preferiblemente, R_8 y R_9 son ambos 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; y/o

Opcionalmente dos o más grupos R (por ejemplo, de R^{9-15} , R^{9-13} , R^{9-12} , R^{2-8} , R^{4-8} , R^{5-8}) se pueden combinar entre sí en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

10 Cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, hidrocarbilenilo y heterohidrocarbilenilo está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R^S .

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

Opcionalmente, dos o más grupos R (por ejemplo, de R^{17-24} , R^{17-20} , R^{20-24}) se pueden combinar entre sí en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos de carbono en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

20 En otra realización, se proporciona un sistema catalítico que comprende procatalizador que comprende un complejo de metal-ligando de fórmula (I), como se ha descrito antes y uno o más cocatalizadores.

En otra realización, se puede proporcionar un polímero basado en olefina que comprende la reacción de polimerización de una o más α -olefinas en presencia de al menos uno o más sistemas catalíticos de la invención y opcionalmente uno o más de otros sistemas catalíticos en uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, serie o combinaciones de los mismos.

25 En otra realización, se puede proporcionar un método para producir un polímero basado en olefina que comprende las etapas de: (1) proporcionar al menos uno o más sistemas catalíticos de la invención y opcionalmente uno o más de otros sistemas catalíticos; (2) polimerizar una o más α -olefinas en presencia del al menos uno o más sistemas catalíticos de la invención y opcionalmente uno o más de otros sistemas catalíticos en uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, serie o sus combinaciones; y (3) produciendo de esta forma un polímero basado en olefina.

30 En otra realización, se puede proporcionar un artículo que comprende el polímero basado en olefina descrito antes.

Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ilustrativa; sin embargo, se entiende que esta invención no se limita a las disposiciones y medios exactos mostrados.

35 Las Figs. 1-20 ilustran las fórmulas 1-20, respectivamente.

Descripción detallada de la invención

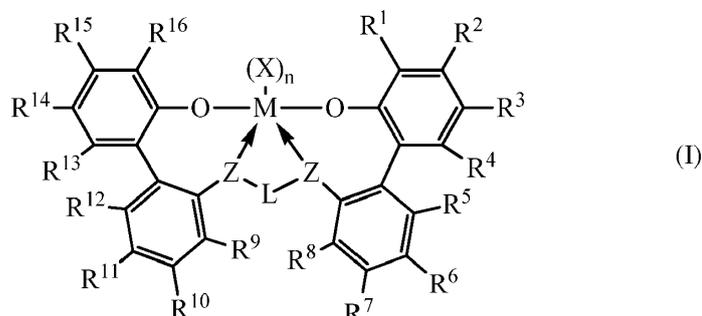
La presente invención proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno y octeno.

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

40

Componente procatalizador

El componente procatalizador usado en el procedimiento de la presente invención comprende un complejo de metal-ligando de fórmula (I):



5 en la que:

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

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

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

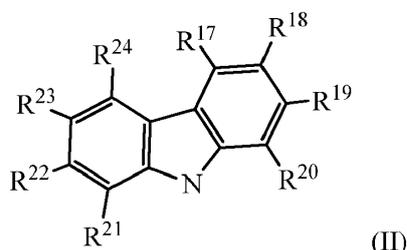
10 X y n se eligen de forma que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y

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

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

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

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



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

30 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 , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$ o átomo de halógeno; o 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 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$ o átomo de halógeno; y

- 5 Preferiblemente, R_8 y R_9 son ambos 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 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$ o átomo de halógeno; y/o

Opcionalmente, dos o más grupos R (de R^{9-13} o R^{4-8}) se pueden combinar entre sí en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

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

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

Opcionalmente, dos o más grupos R (de R^{20-24}) se pueden combinar entre sí en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

- 20 Como se ha mencionado antes, la presente invención usa uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I), que se describen en la presente memoria usando terminología de grupo químico convencional. Cuando se usa para describir determinados grupos químicos que contienen átomos de carbono (p. ej., alquilo (C_1-C_{40})), la expresión entre paréntesis (C_1-C_{40}) se puede representar 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 donde cada x e y independientemente es un número entero como se describe para el grupo químico. La versión de R^S sustituida del grupo químico puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la naturaleza de R^S . Así, por ejemplo, un alquilo (C_1-C_{40}) no sustituido contiene de 1 a 40 átomos de carbono ($x = 1$ e $y = 40$). Cuando el grupo químico está sustituido con uno o más sustituyentes R^S que contienen átomos de carbono, el grupo químico (C_x-C_y) sustituido puede comprender más de y átomos de carbono totales; es decir, el número total de átomos de carbono del grupo químico (C_x-C_y) sustituido con sustituyente(s) que contiene(n) átomos de carbono es igual a y más la suma del número de átomos de carbono de cada uno de los sustituyentes que contienen átomos de carbono. Cualquier átomo de un grupo químico que no está especificado en la presente memoria, se entiende que es un átomo de hidrógeno.

- 35 En algunas realizaciones, cada uno de los grupos químicos (p. ej., X, L, R^{1-24} , etc.) del complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede no estar sustituido, es decir, se puede definir sin usar un sustituyente R^S , con la condición de que se cumplan las condiciones mencionadas antes. En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo de metal-ligando de fórmula (I) contiene independientemente uno o más de los sustituyentes R^S . Preferiblemente, contando 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 todavía más preferiblemente no más de un total de 5 R^S en el complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R^S , cada R^S independientemente está unido a un mismo o diferente grupo químico sustituido. Cuando dos o más R^S están unidos a un mismo grupo químico, están unidos independientemente a un mismo o diferente átomo de carbono o heteroátomo, según sea el caso, en el mismo grupo químico hasta e incluyendo persustitución del grupo químico.

- 45 El término "persustitución" significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, según sea el caso, se sustituye con un sustituyente (p. ej., R^S). El término "polisustitución" significa que cada uno de los al menos dos, pero no todos, los átomos de hidrógeno (H) unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, según sea el caso, se sustituye con un sustituyente (p. ej., R^S). El alquileo (C_1-C_{18}) y sustituyentes alquileo (C_1-C_8) son especialmente útiles para formar grupos químicos sustituidos que son análogos bicíclicos o tricíclicos, según sea el caso, de los correspondientes grupos químicos no sustituidos monocíclicos o bicíclicos.

- 50 Como se usa en la presente memoria, la expresión "hidrocarbilo (C_1-C_{40})" significa un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "hidrocarbilenos (C_1-C_{40})" significa un dirradical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, en donde cada radical o dirradical hidrocarbonado es independientemente aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado, incluyendo bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y dirradical hidrocarbonado es independientemente el mismo o diferente de otro radical o dirradical hidrocarbonado, respectivamente, e independientemente no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S .

Preferiblemente, un hidrocarbilo (C_1-C_{40}) es independientemente un alquilo (C_1-C_{40}) no sustituido o sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{40}), cicloalquil(C_3-C_{20})-alquilen(C_1-C_{20}), arilo (C_6-C_{40}) o aril(C_6-C_{20})-alquilen(C_1-C_{20}). Más preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilo (C_1-C_{40}) mencionados antes tiene independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo (C_1-C_{20})), y todavía más preferiblemente un máximo de 12 átomos de carbono.

Las expresiones "alquilo (C_1-C_{40})" y "alquilo (C_1-C_{18})" 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 no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S . Los ejemplos de alquilo (C_1-C_{40}) no sustituido son alquilo (C_1-C_{20}) no sustituido; alquilo (C_1-C_{10}) no sustituido; alquilo (C_1-C_5) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Los ejemplos de alquilo (C_1-C_{40}) sustituido son alquilo (C_1-C_{20}) sustituido, alquilo (C_1-C_{10}) sustituido, trifluorometilo, y alquilo (C_{45}). El alquilo (C_{45}) es, por ejemplo, un alquilo ($C_{27-C_{40}}$) sustituido con un R^S , que es un alquilo (C_{18-C_5}), respectivamente. Preferiblemente, cada alquilo (C_1-C_5) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

La expresión "arilo (C_6-C_{40})" significa un radical hidrocarbonado aromático, mono, bi o tricíclico, no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), de 6 a 40 átomos de carbono, de los cuales al menos de 6 a 14 átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático, y el radical mono, bi o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde el 1 anillo es aromático y los 2 o 3 anillos están independientemente condensados o no condensados, y al menos uno de los 2 o 3 anillos es aromático. Los ejemplos de arilo (C_6-C_{40}) no sustituido son arilo (C_6-C_{20}) no sustituido; arilo (C_6-C_{18}) no sustituido; 2-alquil(C_1-C_5)-fenilo; 2,4-bis-alquil(C_1-C_5)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Los ejemplos de arilo (C_6-C_{40}) sustituido son arilo (C_6-C_{20}) sustituido; arilo (C_6-C_{18}) sustituido; 2,4-bis[(C_{20})alquil]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

La expresión "cicloalquilo (C_3-C_{40})" significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S . Otros grupos cicloalquilo (p. ej., alquilo (C_3-C_{12})) se definen de una forma análoga. Los ejemplos de cicloalquilo (C_3-C_{40}) no sustituido son cicloalquilo (C_3-C_{20}) no sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{10}) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo y ciclodecilo. Los ejemplos de cicloalquilo (C_3-C_{40}) sustituido son cicloalquilo (C_3-C_{20}) sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{10}) sustituido, ciclopentanon-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Los ejemplos de hidrocarbilen(C_1-C_{40}) son arileno (C_6-C_{40}), cicloalquileno (C_3-C_{40}) y alquileno (C_1-C_{40}) no sustituidos o sustituidos (p. ej., alquileno (C_1-C_{20})). En algunas realizaciones, los dirradicales son un mismo átomo de carbono (p. ej., $-CH_2-$) o átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están separados por uno, dos o más átomos de carbono intermedios (p. ej., los respectivos 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, etc.). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4-, o un alfa,omega-dirradical, y más preferiblemente un 1,2-dirradical. El alfa,omega-dirradical es un dirradical que tiene una separación en la cadena principal de carbonos máxima entre los dos carbonos radicales. Es más preferida una versión de 1,2-dirradical, 1,3-dirradical o 1,4-dirradical de arileno (C_6-C_{18}), cicloalquileno (C_3-C_{20}) o alquileno (C_2-C_{20}).

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

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

La expresión "heterohidrocarbilo (C_1-C_{40})" significa un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "heterohidrocarbilen(C_1-C_{40})" significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y cada heterohidrocarbonado tiene independientemente uno o más heteroátomos; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido o está ausente (p. ej., ausente cuando N comprende $-N=$ o N trisustituido con carbono). El radical heterohidrocarbonado y cada uno de los dirradicales heterohidrocarbonados están independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferiblemente están en un átomo de carbono cuando está unido a un heteroátomo en la fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilen. Cada heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) y

heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) independientemente no está sustituido o está sustituido (con uno o más R^S), es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (que incluye mono y policíclico, policíclico condensado o no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada uno es respectivamente igual o diferente del otro.

- 5 Preferiblemente, el heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) independientemente es heteroalquilo (C_1-C_{40}) no sustituido o sustituido, hidrocarbilo(C_1-C_{40})-O-, hidrocarbilo(C_1-C_{40})-S-, hidrocarbilo(C_1-C_{40})-S(O)-, hidrocarbilo(C_1-C_{40})-S(O)₂-, hidrocarbilo (C_1-C_{40})-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo(C_1-C_{40})-Ge(R^C)₂-, hidrocarbilo(C_1-C_{40})-N(R^N)-, hidrocarbilo(C_1-C_{40})-P(R^P)-, heterocicloalquilo (C_2-C_{40}), heterocicloalquilo(C_2-C_{19})-alquileo(C_1-C_{20}), cicloalquilo(C_3-C_{20})-heteroalquileo(C_1-C_{19}), heterocicloalquilo(C_2-C_{19})-heteroalquileo(C_1-C_{20}), heteroarilo (C_1-C_{40}), heteroarilo(C_1-C_{19})-alquileo(C_1-C_{20}), arilo(C_6-C_{20})-heteroalquileo(C_1-C_{19}), o heteroarilo(C_1-C_{19})-heteroalquileo(C_1-C_{20}). La expresión "heteroarilo (C_4-C_{40})" significa un radical hidrocarbonado heteroaromático, mono, bi o tricíclico, no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), de 1 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 4 heteroátomos, y el radical mono, bi o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en donde los 2 o 3 anillos independientemente están condensados o no condensados y al menos uno de los 2 o 3 anillos es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (p. ej., heteroarilo (C_4-C_{12})) se definen de una forma análoga. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene de 1 a 4 átomos de carbono y de 4 a 1 heteroátomos, respectivamente, siendo cada heteroátomo O, S, N o P, y preferiblemente O, S o N. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático 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. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico preferiblemente es un sistema de anillos condensados 5,6 o 6,6. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos condensados 5,6 son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos condensados 6,6 son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico es un sistema de anillos condensados 5,6,5; 5,6,6; 6,5,6; o 6,6,6. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 5,6,5 es 1,7-dihidropirrol[3,2-*f*]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 5,6,6 es 1*H*-benzo[*f*]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 6,5,6 es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 6,5,6 es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos condensados 6,6,6 es acridin-9-ilo.

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

Los grupos heteroalquilo y heteroalquileo mencionados antes son radicales o dirradicales de cadena lineal o ramificada, saturados, respectivamente, que contienen (C_1-C_{40}) átomos de carbono, o menos átomos de carbono según sea 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 ha definido antes, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileo están independientemente no sustituidos o sustituidos con uno o más R^S .

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

45 La expresión "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-).

Salvo 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 donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido o 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, S-S o O-S, distintos de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo de metal-ligando de fórmula (I). Más preferiblemente, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S o O-S, distintos de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo de metal-ligando de fórmula (I).

El término "saturado" significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomo) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R^S , pueden estar presentes o no uno o más dobles y/o triples enlaces en los sustituyentes R^S . El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles

enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomo) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, que no incluyen ninguno de dichos dobles enlaces que pueden estar presente en los sustituyentes R^S , si hay alguno, o en los anillos (hetero)aromáticos, si hay alguno.

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

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 $R^X N R^K R^L$, $R^K O R^L$, $R^K S R^L$ o $R^K P R^K R^L$, en donde cada R^X independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), [hidrocarbilo(C_1-C_{10})] $_3 Si$, [hidrocarbilo(C_1-C_{10})] $_3 Si$ -hidrocarbilo(C_1-C_{10}), o heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) y cada R^K y R^L independientemente es como se ha
20 definido antes.

En algunas realizaciones, cada X es un ligando monodentado que es independientemente un átomo de halógeno, hidrocarbilo (C_1-C_{20}) no sustituido, hidrocarbilo(C_1-C_{20})- $C(O)O^-$ no sustituido, o $R^K R^L N^-$ en donde cada uno de R^K y R^L
25 independientemente es un hidrocarbilo (C_1-C_{20}) no sustituido. En algunas realizaciones, cada ligando monodentado X es un átomo de cloro, hidrocarbilo (C_1-C_{10}) (p.ej., alquilo (C_1-C_6) o bencilo), hidrocarbilo(C_1-C_{10})- $C(O)O^-$ no sustituido, o $R^K R^L N^-$ en donde cada uno de R^K y R^L independientemente es un hidrocarbilo (C_1-C_{10}) no sustituido.

En algunas realizaciones hay al menos dos X y los dos X se consideran 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 $(R^D)_2 C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)_2$, en donde cada R^D independientemente es H, alquilo (C_1-C_6) 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 donde cada R^D independientemente es H, alquilo (C_1-C_6) no sustituido, fenilo o naftilo.
30 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 independientemente es carbonato, oxalato (es decir, $O_2 C C(O) O^-$), dicarbanión de hidrocarbilenio (C_2-C_{40}), dicarbanión de heterohidrocarbilenio (C_1-C_{40}), fosfato o sulfato.
35

Como se ha mencionado previamente, el número y carga (neutra, monoaniónica, dianiónica) de X se seleccionan dependiendo del estado de oxidación formal de M, de modo que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es, en
40 general, neutro.

En algunas realizaciones, cada X es el mismo, en donde cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; o cloro. En algunas realizaciones n es 2 y cada X es el mismo.

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

45 El número entero n indica el número de X. En una realización, n es 2 o 3 y al menos dos X independientemente son ligandos monoaniónicos monodentados y un tercer X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones, n es 2 en dos X considerados 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.

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

55 L es hidrocarbilenio (C_3-C_{40}) o heterohidrocarbilenio (de 3 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H), en donde el hidrocarbilenio (C_3-C_{40}) tiene una parte que comprende una cadena principal conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que unen los átomos Z en la fórmula (I) (a los que está unido L) y el heterohidrocarbilenio (de 3 a 40 átomos, en donde dicho átomo o es H) tiene una parte que comprende una cadena principal conectora de 3

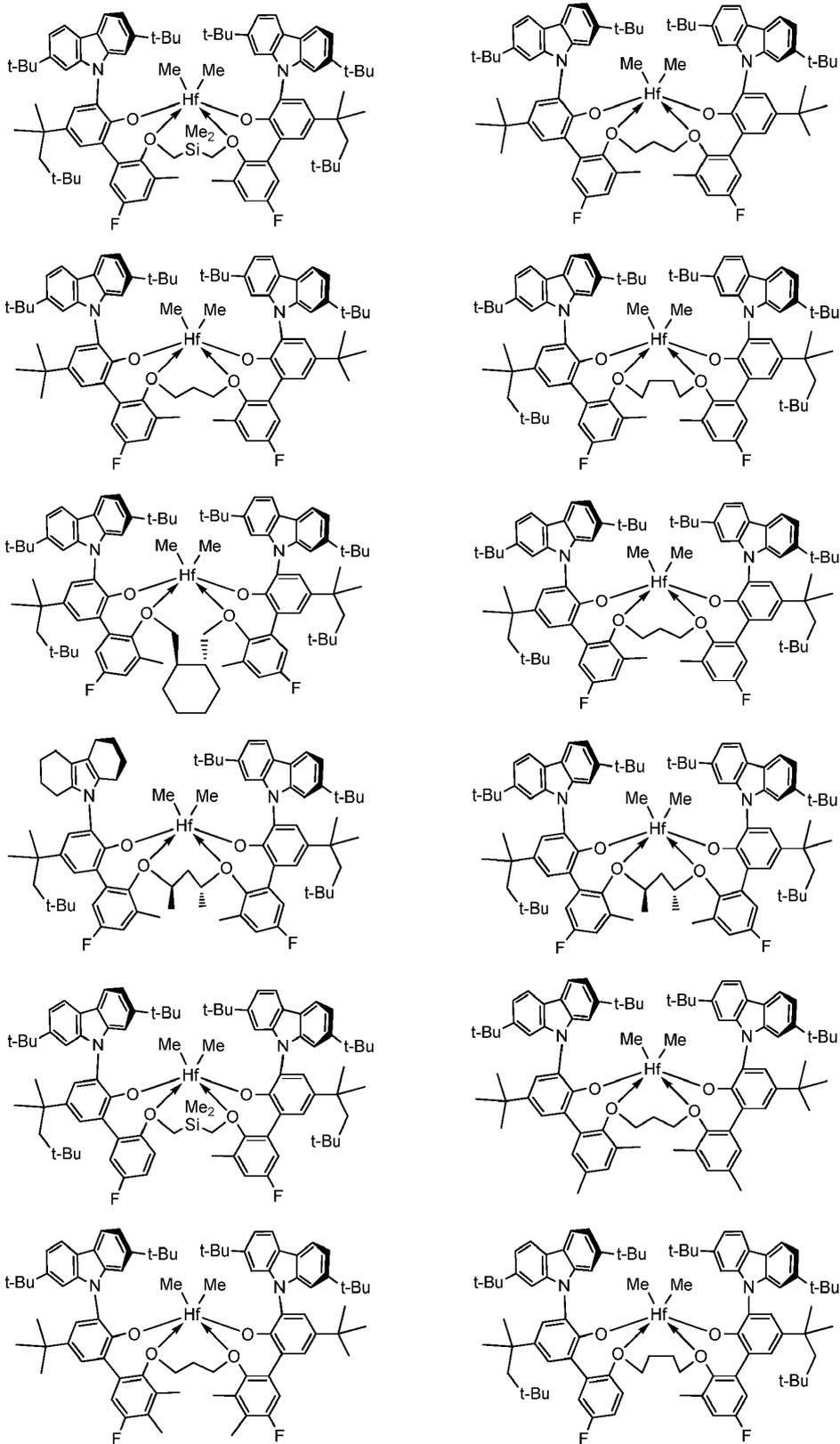
átomos a 10 átomos que une los átomos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal conectora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenio (de 3 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H) independientemente es un átomo de carbono $C(R^C)_2$, O, S, $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)$ o $N(R^N)$, en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{30}), cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{30}); y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{30}) o está ausente. En algunas realizaciones L es el hidrocarbilenio (C_3-C_{40}). Preferiblemente la parte mencionada antes que comprende una cadena principal conectora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono del hidrocarbilenio (C_3-C_{40}) de L comprende una cadena principal 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 los que está unido L. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal 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 cadena principal 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(metilen)ciclohexano; o 2,3-bis(metilen)-biciclo[2.2.2]octano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal conectora de 5 átomos de carbono (p. ej., L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o 1,3-bis(metilen)ciclohexano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal conectora de 6 átomos de carbono (p. ej., L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o 1,2-bis(etilen)ciclohexano).

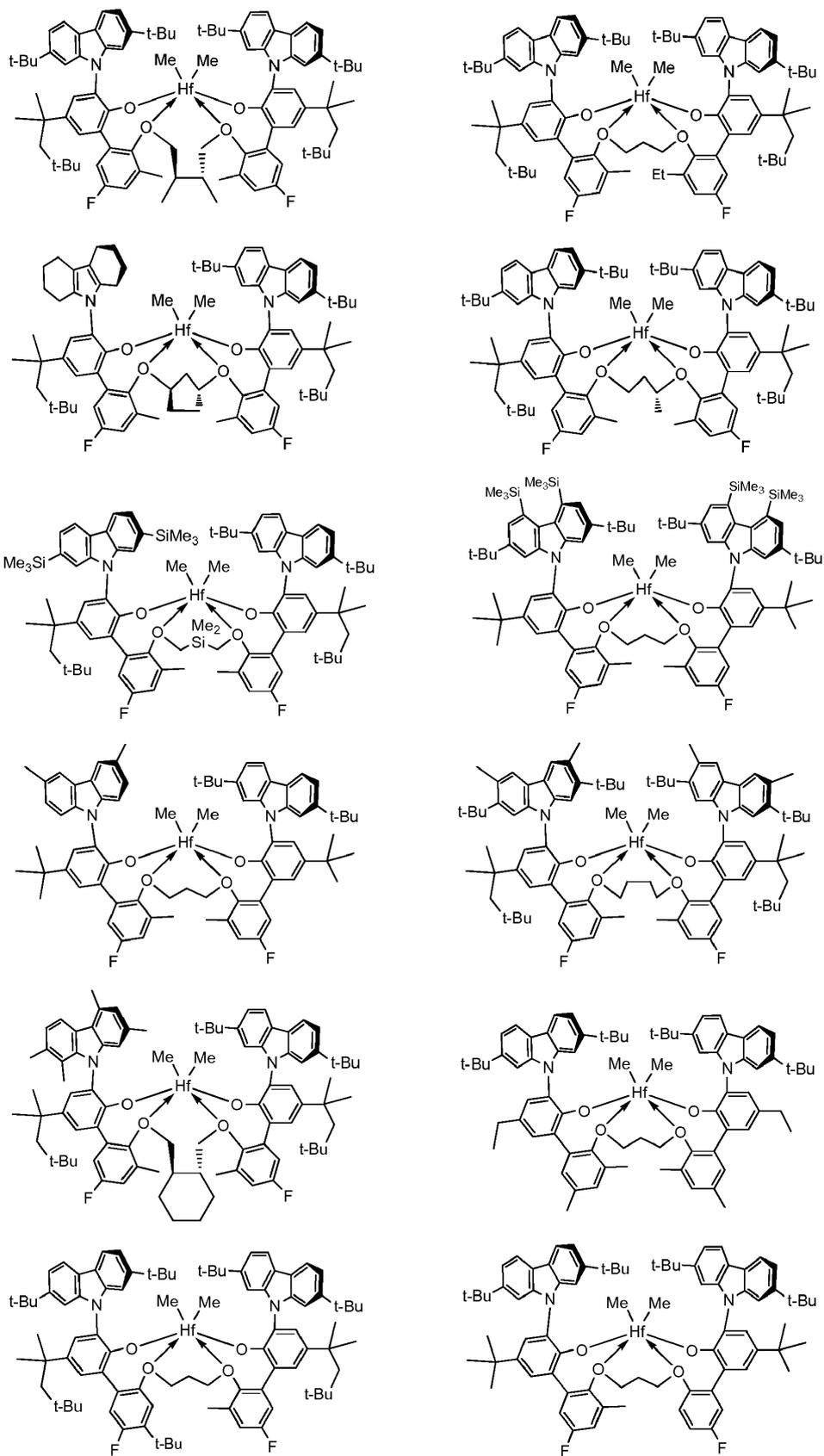
En algunas realizaciones, L es el hidrocarbilenio (C_3-C_{40}) y el hidrocarbilenio (C_3-C_{40}) de L es un hidrocarbilenio (C_3-C_{12}), y más preferiblemente hidrocarbilenio (C_3-C_8). En algunas realizaciones, el hidrocarbilenio (C_3-C_{40}) es un alquileo (C_3-C_{40}) no sustituido. En algunas realizaciones,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

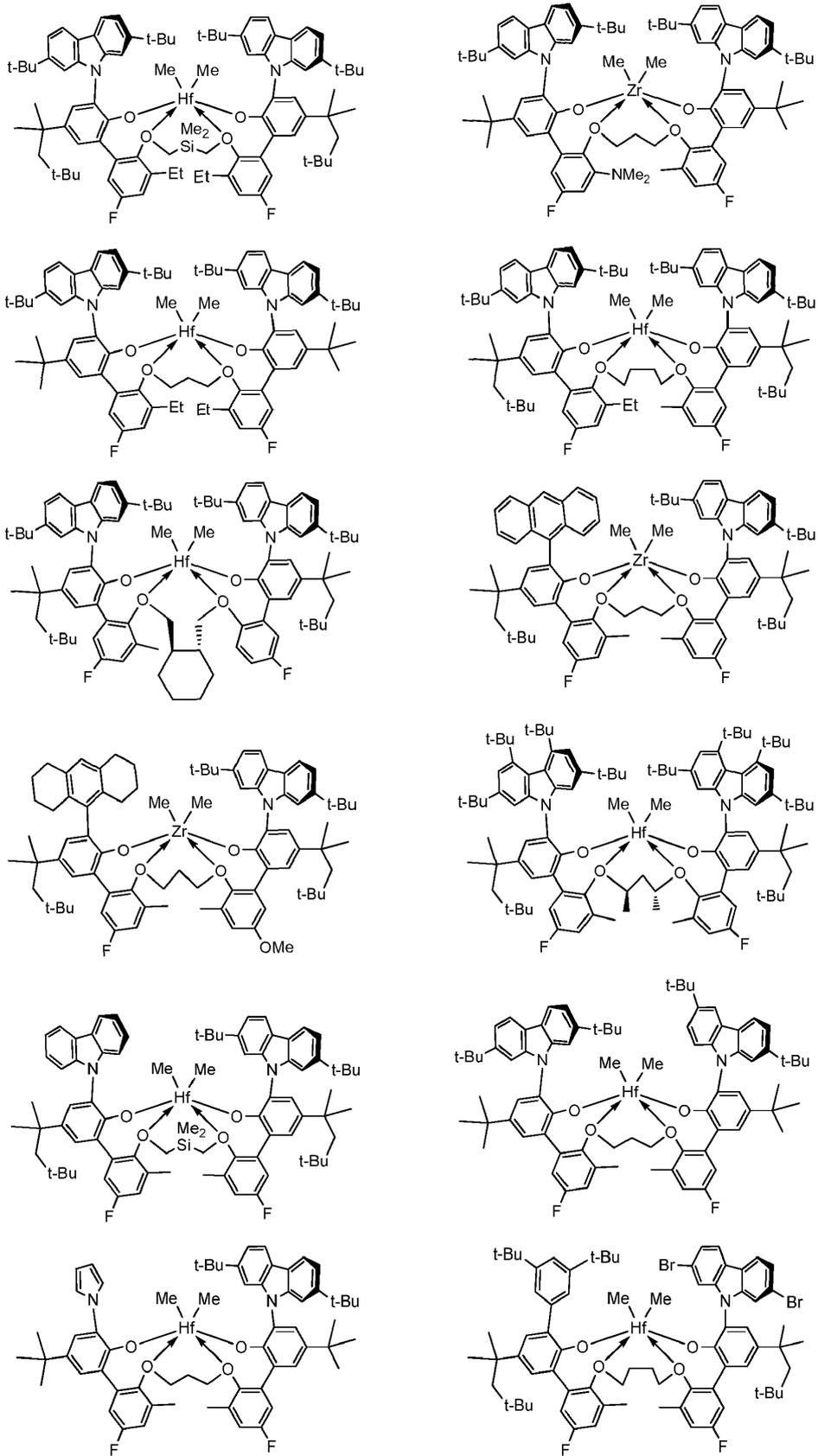
En algunas realizaciones, L es el alquileo (C_3-C_{40}) no sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es un alquileo (C_3-C_{40}) acíclico no sustituido, y todavía más preferiblemente el alquileo (C_2-C_{40}) acíclico no sustituido es, $-CH_2CH_2CH_2-$, *cis*- $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, *trans*- $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$,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

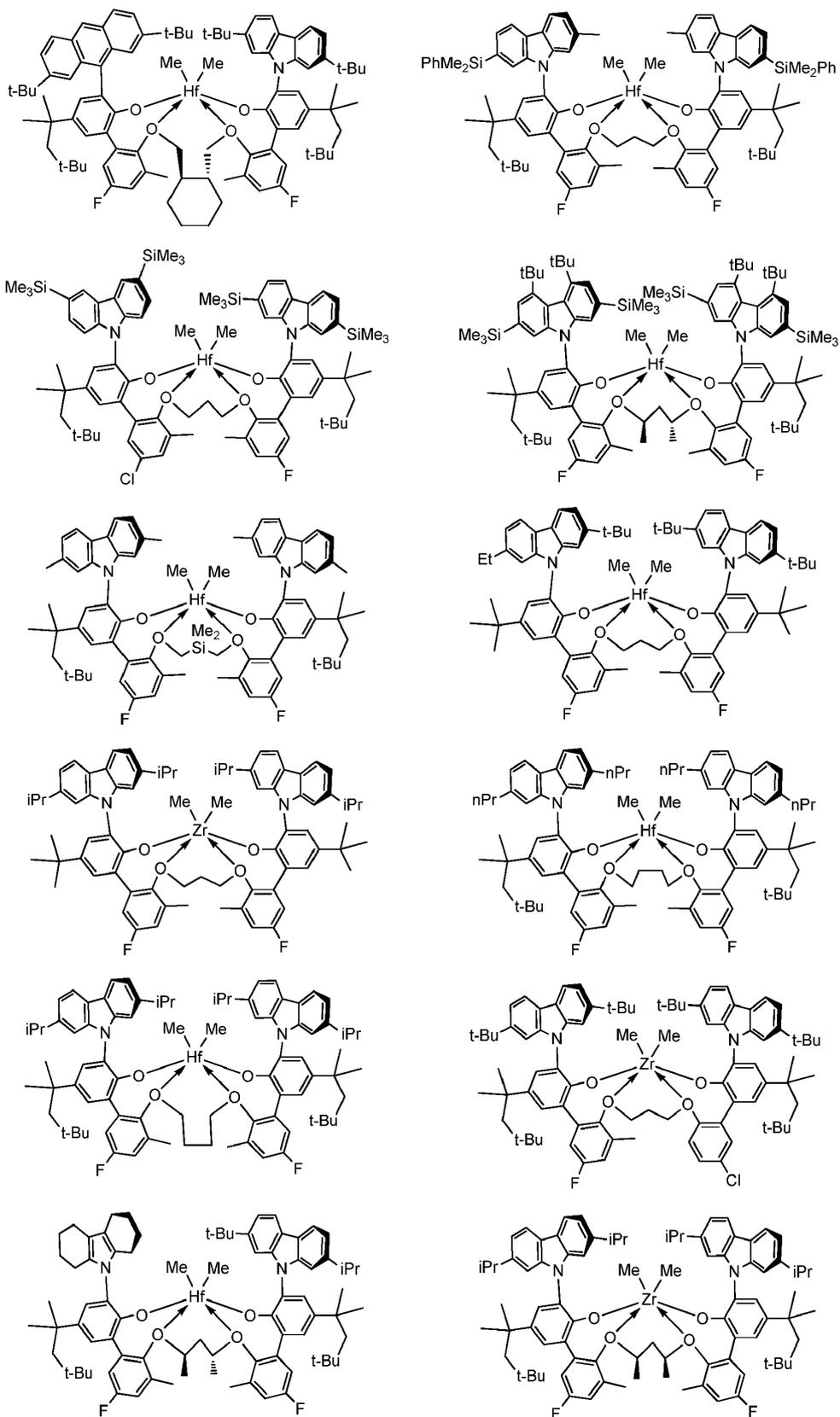
En algunas realizaciones L es el heterohidrocarbilenio (de 3 a 40 átomos). En algunas realizaciones, la parte mencionada antes que comprende una cadena principal conectora de 3 átomos a 6 átomos del heterohidrocarbilenio (de 3 a 40 átomos) de L comprende de 3 átomos a 5 átomos, y en algunas otras realizaciones, una cadena principal conectora de 3 átomos o 4 átomos que une los átomos Z en la fórmula (I) a los que está unido. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal 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 " $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$ " se puede denominar en la presente memoria como un 1,3-dirradical de 2,2-dimetil-2-silapropano. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal 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 cadena principal conectora de 5 átomos de carbono (p. ej., L es $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ o $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal conectora de 6 átomos de carbono (p. ej., L es $-CH_2CH_2C(OCH_3)_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2S(O)_2CH_2CH_2-$ o $-CH_2CH_2S(O)CH_2CH_2CH_2-$). En algunas realizaciones, cada uno de los 3 a 6 átomos de la cadena principal conectora de 3 átomos a 6 átomos es un átomo de carbono. En algunas realizaciones al menos un heteroátomo es el $C(R^C)_2$. En algunas realizaciones al menos un heteroátomo es el $Si(R^C)_2$. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el O. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el $N(R^N)$. En algunas realizaciones, no hay enlaces O-O, S-S o O-S, distintos de los enlaces O-S en el grupo funcional $S(O)$ o $S(O)_2$ del dirradical, en -Z-L-Z-. En algunas otras realizaciones, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S o O-S, distintos de los enlaces O-S en un grupo funcional $S(O)$ o $S(O)_2$ del dirradical, en -Z-L-Z-. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenio (de 3 a 40 átomos) es heterohidrocarbilenio (de 3 a 11 átomos, excluyendo H), y en algunas otras realizaciones, heterohidrocarbilenio (de 3 a 7 átomos). En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenio (de 3 a 7 átomos) de L es $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$; $-CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$; o $CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenio (C_1-C_7) de L es $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2Si(CH_2CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2Si(isopropil)_2CH_2-$, $-CH_2Si(tetrametilen)CH_2-$ o $-CH_2Si(pentametilen)CH_2-$. El $-CH_2Si(tetrametilen)CH_2-$ se denomina 1-silaciclopentan-1,1-dimetileno. El $-CH_2Si(pentametilen)CH_2-$ se denomina 1-silaciclohexan-1,1-dimetileno.

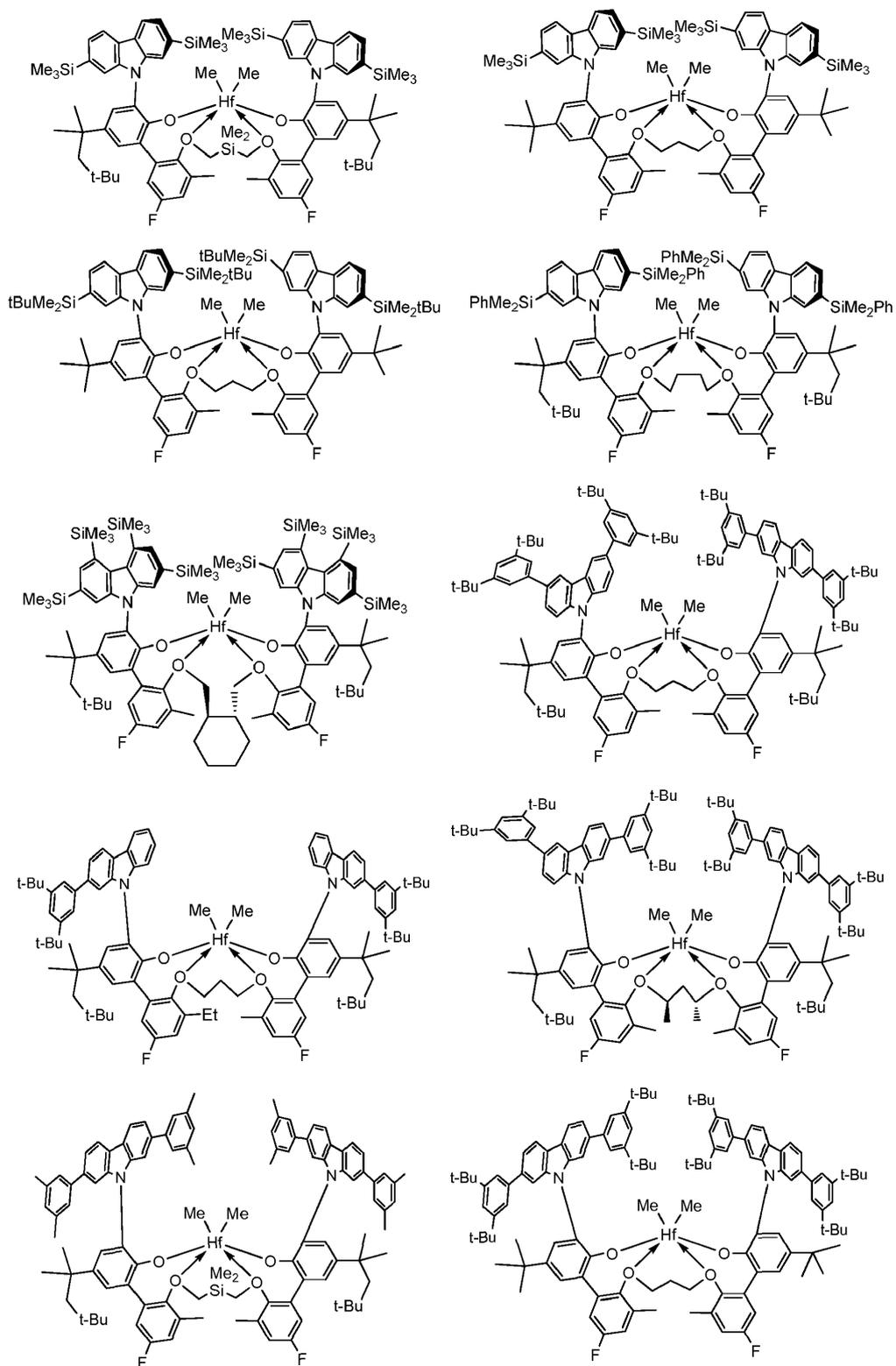
En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es un complejo de metal-ligando de cualquiera de las siguientes fórmulas:

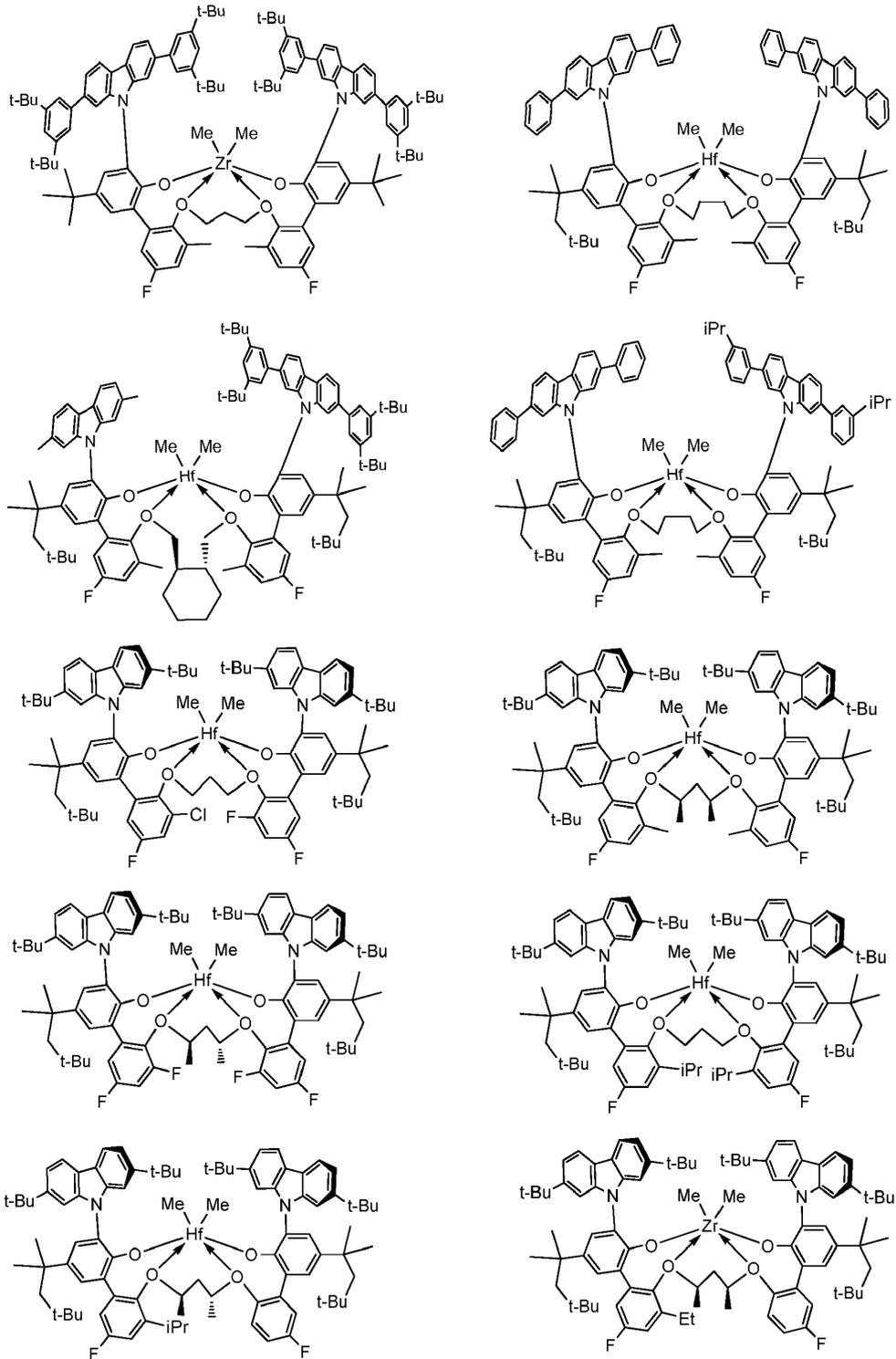






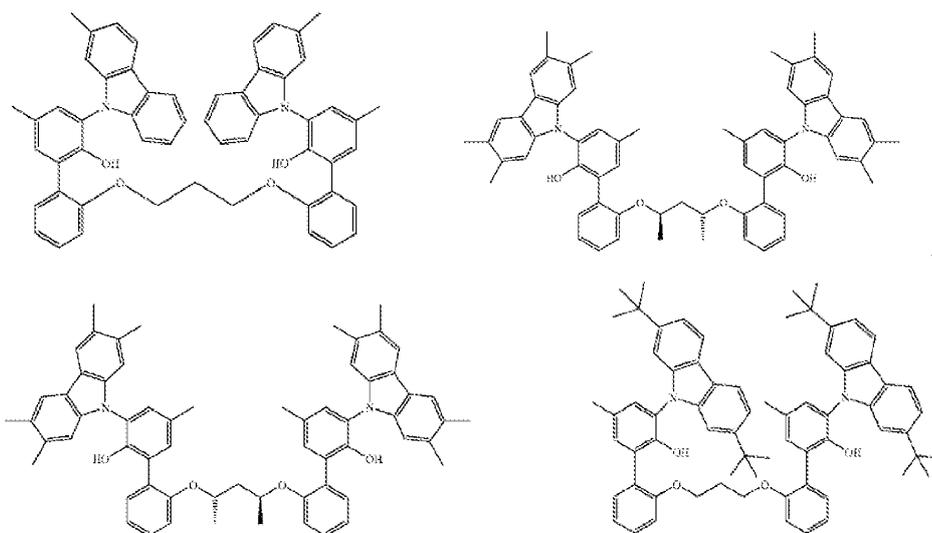






5

En una realización, el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es un complejo de metal-ligando de uno cualquiera de los complejos de metal-ligando como se han descrito antes, con la condición de que dicho complejo de metal-ligando de fórmula (I) excluye uno o más complejos de metal-ligando que contienen las siguientes estructuras de ligandos:



Componente cocatalizador

El procatalizador que comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I) se hace catalíticamente activo poniéndolo en contacto o combinándolo con el cocatalizador activador, o usando una técnica activadora tal como las que son conocidas en la técnica para usar con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metal. Los cocatalizadores activadores adecuados para usar en la presente memoria incluyen alquil-aluminios; alumoxanos poliméricos y oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); 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 activadora adecuada es la coulombimetría potenciostática. También están contempladas las combinaciones de uno o más de los cocatalizadores activadores anteriores y técnicas. El término "alquil-aluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, de la patente de Estados Unidos Número (USPN) US 6 103 657. Los ejemplos de alumoxanos poliméricos y oligoméricos preferidos son metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilaluminoxano.

Los cocatalizadores activantes ácidos de Lewis de ejemplo son compuestos de metales del grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos de metal del grupo 13 de ejemplo son compuestos de tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro. En algunas otras realizaciones, los compuestos de metal del grupo 13 de ejemplo son compuestos de tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro, son compuestos de tri(alquil(C₁-C₁₀))aluminio o tri(aril(C₆-C₁₈))boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados). En algunas otras realizaciones, los compuestos de metal del grupo 13 de ejemplo son tris(fluro-fenil sustituido)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador activador es un tris(hidrocarbilo(C₁-C₂₀))borato (p. ej., tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo(C₁-C₂₀))amonio-tetra(hidrocarbilo(C₁-C₂₀))borano (p. ej., bis(octadecil)metilamonio-tetrakis(pentafluorofenil)borano). 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 donde cada hidrocarbilo(C₁-C₂₀) puede ser igual o diferente.

Las combinaciones de ejemplo de cocatalizadores activadores de ácido de Lewis neutro incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil(C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(aril(C₆-C₁₈))boro halogenado, en especial un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones de ejemplo son combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis neutros con un aluminoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, en especial tris(pentafluorofenil)borano, con un aluminoxano polimérico u oligomérico. Realizaciones de ejemplo de relaciones de número de moles de (complejo de metal-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(aluminoxano) [p. ej., (complejo de metal del grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(aluminoxano))] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones de ejemplo son de 1:1:1.5 a 1:5:10.

Se han enseñado previamente muchos cocatalizadores activadores y técnicas de activación con respecto a 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 en el documento US 5 296 433. Se describen ejemplos de sales de ácidos de Bronsted para catalizadores de polimerización por adición en los documentos US 5 064 802; US 5 919 983; US 5 783 512. Se describen ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión no coordinante compatible como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición, en el documento US 5 321 106. Se describen ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición en el documento US 5 350 723.

5 Se describen ejemplos de sales de sillio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición en el documento US 5 625 087. Se describen ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano en el documento US 5 296 433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte del documento US 6 515 155 B1 empezando en la columna 50, en la línea 39, y continuando a la columna 56, en la línea 55.

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

10 Los cocatalizadores adecuados para usar incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, en especial metilaluminóxano, así como compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles. Los cocatalizadores adecuados de ejemplo incluyen, pero no se limitan a metilaluminóxano modificado (MMAO), bis(alquil-sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)-amina (RIBS-2), trietilaluminio (TEA), y cualquier combinación de los mismos.

15 En algunas realizaciones, se usan uno o más de los cocatalizadores activadores anteriores en combinación entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de tri(hidrocarbil(C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbil(C₁-C₄))borano o un borato de amonio con un compuesto aluminóxano oligomérico o polimérico.

20 La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores activadores es de 1:10 000 a 100:1; En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un aluminóxano solo como el cocatalizador activador, preferiblemente el número de moles del aluminóxano que se usa es al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa el tris(pentafluorofenil)borano solo como el cocatalizador activador, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se usa al número de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) es de 0.5:1 a 10:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 6:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 5:1. Los demás cocatalizadores activadores en general se usan en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I).

Propiedades del sistema catalítico

30 La composición catalítica que comprende el procatalizador que comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores, como se ha descrito en la presente memoria, tiene una relación de reactividad r_1 , como se describe con más detalle en lo sucesivo, en el intervalo de mayor de 100; por ejemplo, mayor de 150, o mayor de 200.

35 Se cree que las interacciones estéricas para los catalizadores producen la polimerización del etileno de forma más selectiva que la alfa-olefina estéricamente más grande (u otro comonomero de olefina más grande) durante el procedimiento de la invención (es decir, el catalizador polimeriza preferiblemente etileno en presencia de la alfa-olefina). De nuevo sin estar limitados por la teoría, se cree que dichas interacciones estéricas hacen que el catalizador preparado con o a partir del complejo de metal-ligando de fórmula (I) adopte una conformación que permite al etileno acceder al M de forma sustancialmente más fácil, o adoptar una conformación reactiva más fácilmente, o ambos, de lo que el catalizador permite hacer a la alfa-olefina. La diferencia resultante de velocidades de polimerización (es decir, selectividad) entre etileno y la alfa-olefina con el catalizador en el procedimiento de la invención, se puede caracterizar por la relación de reactividad r_1 .

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



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

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

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

50
$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (C)$$

Una ecuación simplificada para la composición de comonomero se puede obtener como se describe en George

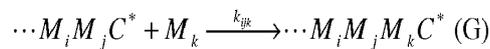
Odian, Principles of Polymerization, Segunda Edición, John Wiley and Sons, 1970, como sigue:

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

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

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

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



y las ecuaciones de velocidades individuales son:

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

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

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

donde X se define como:

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

y las relaciones de reactividad se definen como:

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

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

Para este modelo, así como la composición de polímero, es una función solo de las relaciones de reactividad dependientes de la temperatura y la fracción molar de comonomero en el reactor. Lo mismo también es cierto cuando se puede producir la inserción inversa de comonomero o monómero o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

Las relaciones de reactividad para usar en los modelos anteriores se pueden predecir usando técnicas teóricas bien conocidas u obtenidas empíricamente de datos de polimerización actuales. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Third Addition, Prentice-Hall, 1999 y en Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, pág. 1197-1203. Se pueden usar programas de software disponibles en el comercio para ayudar a la obtención de las relaciones de reactividad a partir de los datos obtenidos experimentalmente. Un ejemplo de dicho software es *Aspen Plus* de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 USA.

Por consiguiente, el procedimiento para producir polímeros basados en etileno de acuerdo con la presente invención da selectivamente el polietileno rico (p. ej., un polietileno de alta densidad) o el segmento de polietileno rico del copolímero de poli(etileno-alfa-olefina) en presencia de la alfa-olefina, que de esta forma está sustancialmente sin polimerizar. El procedimiento para producir polímeros basados en etileno usa condiciones de polimerización de olefinas. En algunas realizaciones, las condiciones de polimerización de olefinas producen independientemente un catalizador in situ que se forma por reacción del procatalizador que comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I), y uno o más cocatalizadores en presencia de uno o más de otros ingredientes. Dichos otros ingredientes incluyen, pero no se limitan a (i) monómeros olefinas; (ii) otro complejo de metal-ligando de fórmula (I); (iii) uno o más sistemas catalíticos; (iv) uno o más agentes de transporte de la cadena; (v) uno o más estabilizantes de

catalizadores; (vi) uno o más disolventes; y (vii) una mezcla de cualesquiera dos o más de los mismos.

5 Un catalizador particularmente preferido es uno que puede lograr una alta selectividad para polimerizar etileno en presencia de la alfa-olefina (C_3 - C_{40}) en el procedimiento para producir un polímero basado en etileno, en donde la alta selectividad se caracteriza por la relación de reactividad r_1 descrita previamente. Preferiblemente para el procedimiento de la invención, la relación de reactividad r_1 es mayor de 50, más preferiblemente mayor de 100, todavía más preferiblemente mayor de 150, todavía más preferiblemente mayor de 200. Cuando la relación de reactividad r_1 para el procedimiento de la invención se acerca a infinito, la incorporación de la alfa-olefina en (o sobre) el polietileno rico producido de esta forma se acerca a 0 por ciento en moles (% en moles).

10 La composición catalítica de la invención que comprende el procatalizador y uno o más cocatalizadores, como se describe en la presente memoria, tiene una eficacia catalítica en el intervalo de más de 1 000 000 g de polímero por gramo de centro de metal activo; por ejemplo, de más de 2 000 000 g de polímero por gramo de centro de metal activo. La eficacia catalítica se mide en términos de la cantidad de polímero producido con respecto a la cantidad de catalizador usado en el procedimiento de polimerización en disolución, en donde la temperatura de polimerización es al menos 130°C, por ejemplo, en el intervalo de 170 a 195°C, y la concentración de etileno es mayor de 5 g/l, por ejemplo, mayor de 6 g/l, y en donde la conversión de etileno es mayor de 70 por ciento, por ejemplo, mayor de 80 por ciento, o como alternativa, mayor de 90 por ciento.

Procedimiento para producir el procatalizador

20 En algunas realizaciones, los ligandos de la invención se pueden preparar usando procedimientos conocidos. Específicamente, los ligandos se pueden preparar usando una variedad de rutas sintéticas, dependiendo de la variación deseada en el ligando. En general, se preparan unidades que después se unen entre sí con un grupo puente. Se pueden introducir variaciones en los sustituyentes del grupo R en la síntesis de las unidades estructurales.

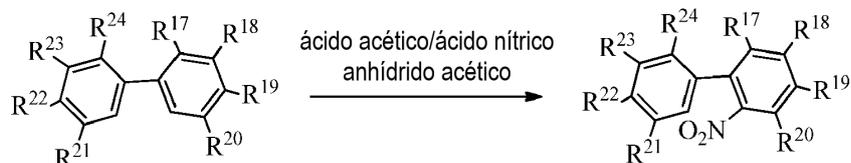
25 Se pueden introducir variaciones en el puente con la síntesis del grupo puente. Se pueden preparar ligandos específicos dentro del alcance de esta invención de acuerdo con los esquemas generales mostrados más abajo, donde primero se preparan las unidades estructurales y después se acoplan entre sí. Hay varias formas diferentes de usar estas unidades estructurales. En una realización, en general, se prepara cada uno de los anillos de fenilo opcionalmente sustituidos como una unidad estructural separada. Los fenilos opcionalmente sustituidos deseados después se combinan en unidades estructurales de bifenilo. En otra realización, las unidades estructurales de fenilo opcionalmente sustituidas se unen en puente entre sí y después se añaden adicionalmente unidades estructurales de fenilo opcionalmente sustituido para formar estructuras de biarilo con puente. Los materiales de partida o reactivos usados en general están disponibles en el comercio, o se preparan por medios sintéticos rutinarios.

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

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

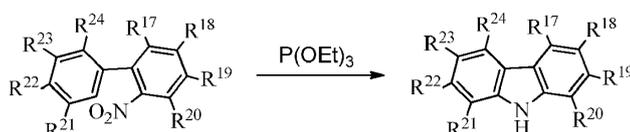
35 Me = metilo
Et = etilo
Ph = fenilo
t-Bu = butilo terciario
i-Pr = isopropilo
40 n-Bu = butilo
Me₂Si = dimetilsililo
Me₃Si = trimetilsililo
Me₂PhSi = dimetilfenilsililo
DME = dimetoxietano
45 THF = tetrahidrofurano

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



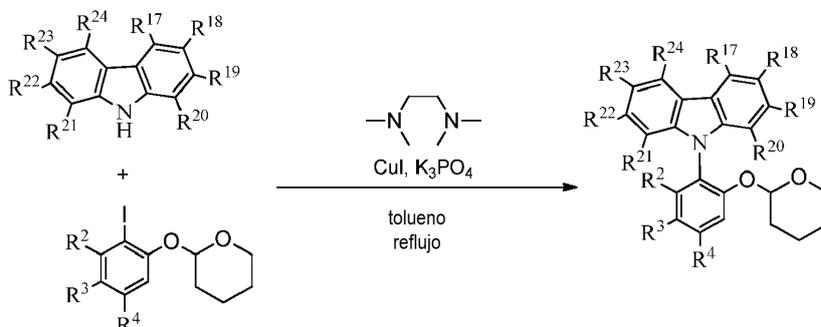
Se añade al 1,1'-bifenilo sustituido deseado (aproximadamente 56 mmol) anhídrido acético (aproximadamente 300 ml) en un matraz que está sumergido en un baño de agua a temperatura ambiente. A la suspensión se añade lentamente gota a gota una mezcla de ácido acético (aproximadamente 15 ml, 262 mmol) y ácido nítrico fumante (aproximadamente 9.0 ml, 191 mmol) a lo largo de un periodo de aproximadamente 10 minutos mediante un embudo de adición con igualador de presión. Después la mezcla se deja agitar hasta que la reacción se completa, indicado por el seguimiento por cromatografía de gases/espectroscopía de masas (GC/MS). Después la mezcla se añade a aproximadamente 2.5 litros de agua helada y se agita durante aproximadamente 1-2 horas. El precipitado se recoge por filtración a vacío y se lava con dos porciones de aproximadamente 100 ml de agua helada. El material bruto se disuelve en aproximadamente 250 ml de cloruro de metileno y se lava con agua (aproximadamente 250 ml), y después disolución acuosa de NaOH 1 M (aproximadamente 250 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se filtra y se concentra con alto vacío. El material bruto después se purifica por cromatografía ultrarrápida.

2. Preparación de 9H-carbazol sustituido



Se añade al 2-nitro-1,1'-bifenilo deseado (aproximadamente 25 mmol) en una caja de manipulación con guantes trietilfosfito (aproximadamente 31.0 ml, 180 mmol). La mezcla se retira de la caja de manipulación con guantes y se lleva a la campana protectora, y se pone con atmósfera de nitrógeno y se calienta suavemente a reflujo (temperatura de la manta de aproximadamente 175°C) mientras se vigila el avance de la reacción por GC/MS. Una vez que se ha determinado que la reacción se ha completado, se enfría y se retira el refrigerante de la reacción y se separa por destilación del trietilfosfito con vacío con una columna de recorrido corto a aproximadamente 75°C (temperatura de la manta) hasta que quedan unos ml de líquido. Después el matraz se calienta más a aproximadamente 125°C hasta que no se produce destilación adicional. Después el residuo se deja enfriar a temperatura ambiente, después se diluye y lava con aproximadamente 100 ml de metanol:agua helada 1:1 y se filtra. El precipitado se aísla por filtración con vacío y el residuo que queda en el matraz de reacción se disuelve en aproximadamente 300 ml de cloruro de metileno, se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se filtra y se concentra para dar el material bruto. Este material bruto después se purifica por cromatografía ultrarrápida.

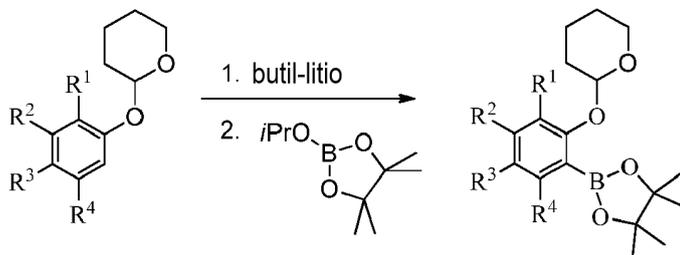
3. Preparación de 9-(2-((tetrahidro-2H-pirano-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol sustituido:



En un matraz de fondo redondo, de tres bocas, de 250 ml en una caja de manipulación con guantes, se añade el 2-(2-yodofenoxi)tetrahidro-2H-pirano sustituido deseado (aproximadamente 52 mmol), el carbazol sustituido deseado (aproximadamente 29 mmol), K₃PO₄ (aproximadamente 23.40 g, 110.24 mmol), CuI anhidro (aproximadamente 0.22 g, 1.16 mmol), tolueno seco (aproximadamente 85 ml) y N,N'-dimetiletilendiamina (aproximadamente 0.45 ml, 4.18 mmol). El matraz se saca de la caja de manipulación con guantes a la campana protectora y se calienta a reflujo. El avance de la reacción se vigila por análisis de GC/MS, y en algunos casos se añade CuI anhidro (aproximadamente 0.2 g, 1.05 mmol) suspendido en tolueno seco (aproximadamente 0.9 ml) y N,N'-dimetiletilendiamina (aproximadamente 0.45 ml, 4.18 mmol) adicionales a la mezcla, y se continúa el calentamiento a reflujo hasta el

momento en que se observa que la conversión se ha completado. Después, la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a través de un tapón de sílice pequeño, se lava con tetrahidrofurano y se concentra para dar el producto bruto. Este material bruto se puede purificar por recristalización o cromatografía ultrarrápida.

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



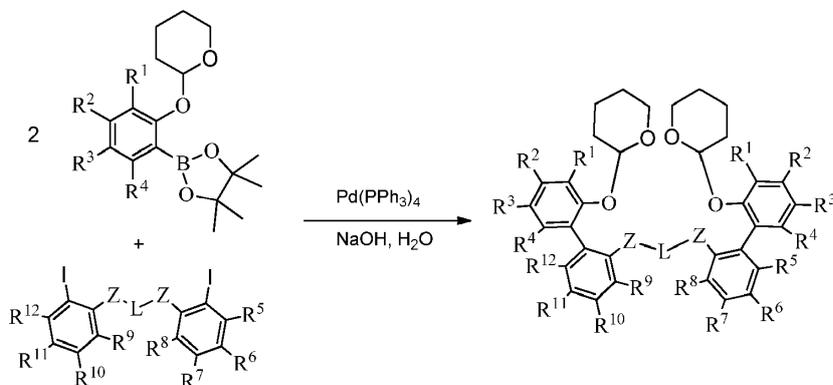
5

En un matraz de fondo redondo, de tres bocas, secado en horno, a aproximadamente 0-10°C en atmósfera de N₂ se añade el 2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenilo deseado (aproximadamente 14 mmol) y tetrahidrofurano seco (aproximadamente 90 ml). Esta disolución se enfría a aproximadamente 0-10°C (baño de agua helada) durante aproximadamente 15 minutos y se añade lentamente n-butil-litio en hexanos 2.5 M (aproximadamente 14 ml, 35.00 mmol). Después de agitar durante aproximadamente 4 horas, se añade lentamente 2-iso-propoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (aproximadamente 7.0 ml, 34 mmol). La mezcla se agita durante una hora a aproximadamente 0-10°C antes de dejar que la reacción se caliente a temperatura ambiente y después se agita durante aproximadamente 18 horas adicionales. A la mezcla de reacción se añade disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico fría (aproximadamente 75 ml). La mezcla se extrae con cuatro porciones de aproximadamente 50 ml de cloruro de metileno. Las fases orgánicas se combinan y se lavan con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico fría (aproximadamente 200 ml), salmuera (aproximadamente 200 ml), después se secan sobre sulfato magnésico anhidro, se filtran y se concentran para dar el producto 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 con vacío. Los sólidos se lavan con una porción pequeña de acetonitrilo frío y se secan con alto vacío para dar el producto.

15

20

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

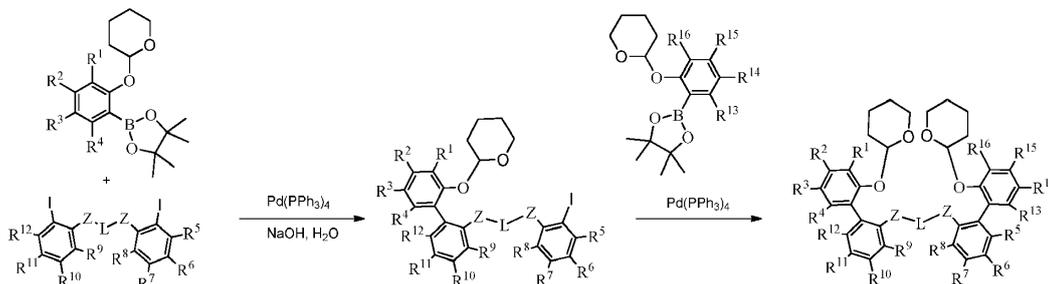


25

30

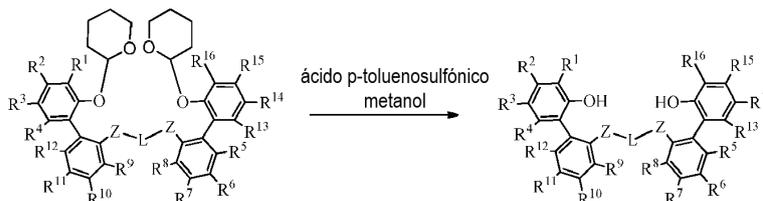
En un matraz de fondo redondo en atmósfera de nitrógeno N₂ se añade el 2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo sustituido deseado (aproximadamente 9.9 mmol), dimetoxietano (aproximadamente 120 ml), una disolución de NaOH (aproximadamente 1.30 g, 32.5 mmol) en agua (aproximadamente 35 ml), tetrahidrofurano (aproximadamente 60 ml), y la especie de bis-2-yodoarilo conectada deseada (aproximadamente 4.7 mmol). Después el sistema se purga con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añade Pd(PPh₃)₄ (aproximadamente 303 mg, 0.26 mmol). La mezcla se calienta a temperatura de reflujo a aproximadamente 85°C durante aproximadamente 48 horas y después se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriada se formó un precipitado en el matraz de reacción que se aísla por filtración a vacío y se seca con alto vacío durante una hora para dar el ligando protegido bruto. Este ligando protegido se puede usar como tal en la siguiente etapa.

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



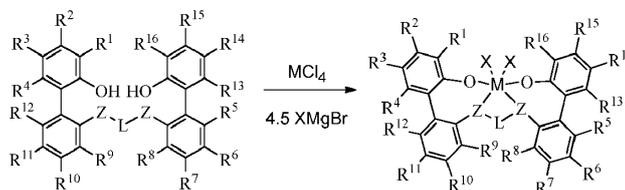
En un matraz de fondo redondo en atmósfera de nitrógeno N_2 se añade el 2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo sustituido deseado (4.7 mmol), dimetoxietano (aproximadamente 120 ml), una disolución de NaOH (aproximadamente 1.30 g, 32.5 mmol) en agua (aproximadamente 35 ml), tetrahidrofurano (aproximadamente 60 ml), y la especie de bis-2-yodoarilo conectada deseada (aproximadamente 4.7 mmol). El sistema se purga con N_2 durante aproximadamente 15 minutos y se añade $Pd(PPh_3)_4$ (aproximadamente 303 mg, 0.26 mmol). La mezcla se calienta a temperatura de reflujo a aproximadamente $85^\circ C$ durante aproximadamente 48 horas, momento en el que se añade el segundo 2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo sustituido (aproximadamente 4.7 mmol), junto con $Pd(PPh_3)_4$ adicional (aproximadamente 303 mg, 0.26 mmol). La mezcla resultante se calienta de nuevo a reflujo a aproximadamente $85^\circ C$ 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 a vacío y se seca con alto vacío durante una hora para dar el ligando protegido bruto. Este ligando protegido se puede usar como tal en la siguiente etapa.

6. Preparación de ligando



Al ligando protegido bruto se añade una mezcla de metanol/tetrahidrofurano 1:1 (aproximadamente 200 ml) y aproximadamente 100 mg de ácido *p*-toluenosulfónico monohidrato. La disolución se calienta a aproximadamente $60^\circ C$ durante aproximadamente 8 horas y 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 magnésico anhidro, se filtra a través de una almohadilla de gel de sílice y después se concentra. Este material bruto se purifica por cromatografía ultrarrápida.

7. Ejemplo de preparación de procatalizador.



El ligando (aproximadamente 0.38 mmol) y MCl_4 (aproximadamente 0.38 mmol) se suspenden en aproximadamente 35 ml de tolueno frío (aproximadamente $-30^\circ C$). A esta mezcla se añaden aproximadamente 0.56 ml de disolución de $XMgBr$ en éter dietílico 3 M. Después de aproximadamente 1-24 h de agitación, dependiendo del ligando particular, se separa el disolvente a presión reducida. Se añaden al residuo aproximadamente 20 ml de tolueno seguido de aproximadamente 25 ml de hexano. Después la suspensión se filtra, y el disolvente se separa a presión reducida dando el procatalizador deseado.

Polímeros basados en olefina

Las composiciones catalíticas que comprenden uno o más procatalizadores que comprenden el complejo de metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores, se usan para preparar interpolímeros basados en etileno (que incluyen copolímeros) de etileno y octeno.

ES 2 750 524 T3

Polímeros basados en etileno

- 5 Los interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, tienen una densidad en el intervalo de 0.860 a 0.973 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0.860 a 0.973 g/cm³ 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/cm³ hasta un límite superior de 0.973, 0.963, 0.960, 0.955, 0.950, 0.925, 0.920, 0.915, 0.910 o 0.905 g/cm³.
- Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, tienen una frecuencia de ramificaciones de cadena larga en el intervalo de 0.0 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C.
- 10 Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, preparados de acuerdo con la presente invención tienen una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional) en el intervalo desde más de o igual a 2.0. Todos los valores individuales y subintervalos desde más de o igual a 2 están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/octeno puede tener una distribución de pesos moleculares (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 pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2 a 5.
- 15 Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, tienen un peso molecular (M_w) en el intervalo de igual a o mayor de 20 000 g/mol, por ejemplo, en el intervalo de 20 000 a 350 000 g/mol.
- Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, 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) puede ser desde un límite inferior de 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 o 150 g/10 minutos, a un límite superior de 0.9, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 150 o 200 g/10 minutos.
- 20 En una realización, los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, tienen una relación de índices de fusión (I_1/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 índices de fusión (I_1/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.
- 25 Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, tienen una relación de viscosidades a cizalladura cero (ZSVR) en el intervalo desde igual a o mayor de 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;
- 30 En una realización, los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, pueden comprender además al menos 0.01 partes en peso de restos de metal y/o restos de óxido de metal que quedan del sistema catalítico de la invención por un millón de partes de interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno. Los restos de metal y/o restos de óxido de metal que quedan del sistema catalítico en los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, se pueden medir por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra con respecto a patrones de referencia.
- 35 Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno comprenden de 0.5 a 3 por ciento en moles de unidades derivadas de octeno. Todos los valores individuales y subintervalos de 0.5 a 3 por ciento están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria.
- 40 Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, comprenden al menos 80 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos desde al menos 80 por ciento en peso están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno comprenden al menos 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.
- 45 Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, comprenden de 97 a 99.5 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno.
- 50 Todos los valores individuales y subintervalos de 97 a 99.5 por ciento en moles están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria.
- 55 Se puede usar cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno. Dichos procedimientos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a procedimiento de polimerización en disolución, procedimiento de polimerización en fase gaseosa, procedimiento de polimerización en fase de suspensión, y sus combinaciones, usando uno o más

reactores convencionales, p. ej., reactores de circuito cerrado, reactores isotérmicos, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores de carga en paralelo, serie y/o cualquier combinación de los mismos.

- 5 Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, se pueden producir, por ejemplo, por procedimiento de polimerización en fase de disolución usando uno o más reactores de circuito cerrado, reactores isotérmicos, y combinaciones de los mismos.

10 En general, el procedimiento de polimerización en fase de disolución se produce en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de circuito cerrado o uno o más reactores isotérmicos esféricos 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 21.1 a 105.5 kg/cm² (300 a 1500 psi); por ejemplo, de 28.1 a 52.7 kg/cm² (400 a 750 psi). El tiempo de permanencia en el procedimiento de polimerización en fase de disolución típicamente está en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. El etileno, uno o más disolventes, uno o más sistemas catalíticos, p. ej., un sistema catalítico de la invención, opcionalmente uno o más catalizadores, y el octeno, se alimentan de forma continua al uno o más reactores. Los disolventes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles en el comercio con el nombre de ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla de reacción resultante del polímero basado en etileno y disolvente, después se retira del reactor y se aísla el polímero basado en etileno. El disolvente típicamente se recupera por una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de vapor-líquido, y después se recircula de nuevo al sistema de polimerización.

20 En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir por polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de circuito cerrado doble, en donde el etileno y octeno polimerizan en presencia del sistema catalítico, como se describe en la presente memoria, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir por polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de circuito cerrado doble, en donde el etileno y octeno polimerizan en presencia del sistema catalítico de la invención, como se describe en la presente memoria, y opcionalmente uno o más de otros catalizadores. El sistema catalítico, como se describe en la presente memoria, se puede usar en el primer reactor o en el segundo reactor, opcionalmente en combinación con uno o más de otros catalizadores. En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir por polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de circuito cerrado doble, en donde el etileno y octeno polimerizan en presencia del sistema catalítico de la invención, como se describe en la presente memoria, en ambos reactores.

35 En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I) se puede activar para formar una composición de catalizador activo por combinación con uno o más cocatalizadores, como se ha descrito antes, por ejemplo, un cocatalizador formador de catión, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para usar incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, en especial metilaluminóxano, así como compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles. Los cocatalizadores adecuados de ejemplo incluyen, pero no se limitan a metilaluminóxano modificado (MMAO), bis(alquil-sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)-amina (RIBS-2), trietilaluminio (TEA), y combinaciones de los mismos.

40 En otra realización, los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, se pueden producir por polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de circuito cerrado doble, en donde el etileno y octeno polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos.

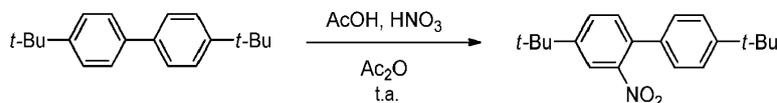
45 Los interpolímeros basados en etileno (incluyendo copolímeros) de etileno y octeno, pueden comprender además uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, adyuvantes de polimerización, estabilizantes de UV, y combinaciones de los mismos. Los polímeros basados en etileno de la invención pueden contener cualquier cantidad de aditivos. Los polímeros basados en etileno pueden comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de los polímeros basados en etileno de la invención y el uno o más aditivos. Los polímeros basados en etileno pueden comprender además cargas, que pueden incluir, pero no se limitan 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, basado en el peso de los polímeros basados en etileno de la invención y el uno o más aditivos y/o cargas. Los polímeros basados en etileno se pueden mezclar además con uno o más polímeros para formar una mezcla.

55 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la invención. La preparación de los procatalizadores comparativos 2 y 3 se describe en los documentos WO 2007136496 y US 2011/0282018, respectivamente, incorporados en la presente memoria por referencia en la medida en que se enseñan los procatalizadores 2 y 3 comparativos.

Realización específica para la síntesis real de catalizador

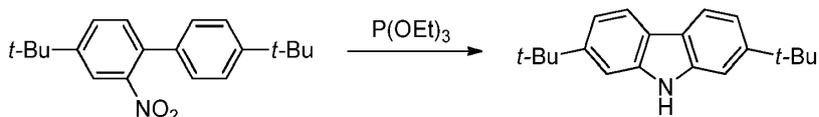
Preparación de 4,4'-di-*tert*-butil-2-nitro-1,1'-bifenilo.



5 Al 4,4'-di-*tert*-butilbifenilo (15.00 g, 56.30 mmol) se añadió anhídrido acético (300 ml) en un matraz que se sumergió en un baño de agua a temperatura ambiente. A la suspensión se añadió lentamente gota a gota una mezcla de ácido acético (15 ml, 261.81 mmol) y ácido nítrico fumante (9.0 ml, 191.43 mmol) a lo largo de un periodo de 10 minutos mediante un embudo de adición con igualador de presión. El sólido se disolvió y se volvió amarillo. La mezcla se dejó agitar durante 30 minutos y se comprobó por GC/MS que mostraba que la reacción se había completado. La mezcla se añadió a 2.5 litros de agua helada y se agitó durante 1 hora 15 minutos. El precipitado
10 amarillo se recogió por filtración a vacío y se lavó con dos porciones de 100 ml de agua helada. Este sólido bruto se disolvió en 250 ml de cloruro de metileno. La disolución se lavó con agua (250 ml) y disolución acuosa de NaOH 1 M (250 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró y se concentró a vacío para dar el producto bruto en forma de un sólido amarillo. El sólido bruto se disolvió en la cantidad mínima de cloroformo para cargar en el cartucho de la columna. El producto bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida usando una columna Grace Reveleris de 330 g P/N 5146135 en un instrumento ISCO y eluyendo con un gradiente de 10-20% de cloroformo en hexanos para dar 11.04 g (63.0%) del producto en forma de un sólido amarillo claro.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃ + TMS) δ 7.80 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.35 (s, 9H). RMN ¹³C{¹H} (126 MHz, CDCl₃ + 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.

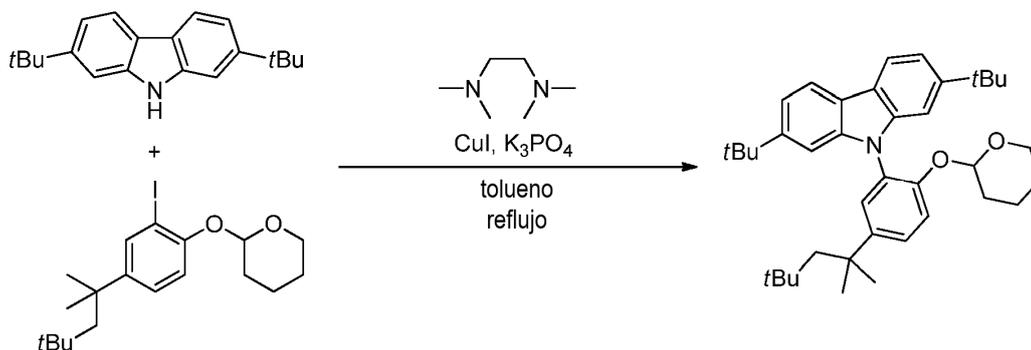


Se añadió al 4,4'-di-*tert*-butil-2-nitro-1,1'-bifenilo (8.00 g, 25.69 mmol) en una caja de manipulación con guantes trietilfosfito (31.0 ml, 179.82 mmol). La mezcla se retiró de la caja de manipulación con guantes y se llevó a la campana protectora. La mezcla se puso en una atmósfera de nitrógeno y se calentó con reflujo suave (temperatura de la manta 175°C) mientras se seguía el avance de la reacción por GC/MS. Una vez que se determinó que la reacción se había completado (4 horas), se enfrió y se retiró el refrigerante de la reacción y el trietilfosfito se separó por destilación con vacío con una columna de recorrido corto a aproximadamente 75°C (temperatura de la manta) hasta que quedaron unos ml de líquido. El matraz se calentó más a 125°C y no se produjo destilación adicional (el líquido que quedaba podía ser trietilfosfito que hierve muy alto, subproducto esperado). Después el residuo se dejó enfriar a temperatura ambiente, después se diluyó y lavó con aproximadamente 100 ml de metanol:agua helada 1:1 y se filtró. El precipitado se aisló por filtración a vacío y el residuo pegajoso que quedaba en el matraz de reacción se disolvió en aproximadamente 300 ml de cloruro de metileno, se secó con sulfato magnésico anhidro, se filtró y se concentró para dar 9.41 g del producto bruto en forma de un aceite amarillo (aproximadamente 80% de producto de carbazol). Este producto bruto se recogió en cloruro de metileno al 25% en hexanos y se purificó por cromatografía ultrarrápida usando la misma concentración de eluyente y una columna Grace Reveleris de 330 g para dar 4.70 g (66%) del compuesto puro en forma de un polvo blanco.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.92 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.37 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 7.26 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 2H), 1.40 (s, 18H). RMN ¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆) δ 148.93, 140.04, 120.97, 119.48, 117.29, 107.01, 77.25, 77.00, 76.75, 35.05, 31.79.

40

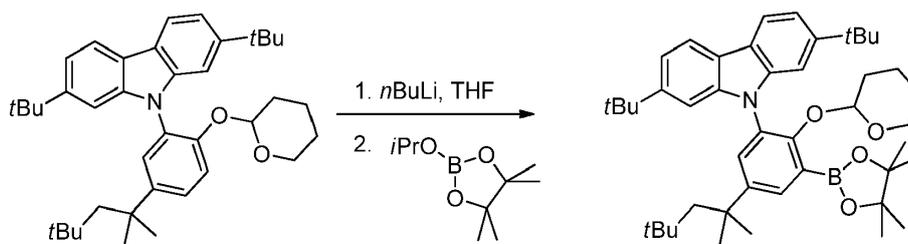
Preparación de 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol.



En un matraz de fondo redondo, de tres bocas, de 250 ml en una caja 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 mmol), 2,7-di-*t*-butilcarbazol (8.03 g, 28.73 mmol), K_3PO_4 (23.40 g, 110.24 mmol), CuI anhidro (0.22 g, 1.16 mmol), tolueno seco (85 ml) y *N,N*-dimetiletilendiamina (0.45 ml, 4.18 mmol). El matraz se retiró de la caja de manipulación con guantes a la campana protectora y se calentó en atmósfera de N_2 a 125°C (temperatura de la manta). Después de 24 horas el análisis por GC muestra aproximadamente 76% de conversión adicional, por lo que se añadieron CuI anhidro (0.2 g, 1.05 mmol) suspendido en tolueno seco (0.9 ml) y *N,N*-dimetiletilendiamina (0.45 ml, 4.18 mmol) adicionales y se continuó agitando a 125°C durante 72 horas adicionales. El análisis por GC después de 96 horas totales muestra cantidades en trazas del carbazol que queda. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró a través de un tapón pequeño de sílice, se lavó con tetrahidrofurano y se concentró para dar 24.47 g del producto bruto en forma de un aceite marrón claro. Este producto bruto se recrystalizó en hexanos caliente (50 ml) para dar 13.48 g (90.9%) del producto en forma de un polvo blanquecino, 98.12% puro por GC.

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.00 (dd, $J = 8.2, 0.5$ Hz, 2H), 7.44-7.49 (m, 2H), 7.45 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.30 (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). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (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.

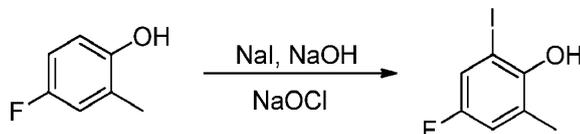


En un matraz de fondo redondo, de tres bocas, secado en horno se añadió a 0-10°C en atmósfera de N_2 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (7.70 g, 13.56 mmol) y tetrahidrofurano seco (90 ml). Esta disolución se enfrió a 0-10°C (baño de agua helada) durante aproximadamente 15 minutos y se añadió lentamente *n*-butil-litio en hexanos 2.5 M (14 ml, 35.00 mmol). Después de agitar durante 4 horas, se añadió lentamente 2-iso-propoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (7.0 ml, 34.31 mmol). La mezcla se agitó durante una hora a 0-10°C antes de dejar que la reacción se calentara a temperatura ambiente y después se agitó durante 18 horas adicionales. A la mezcla de reacción se añadió disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico fría (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 disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (200 ml), salmuera (200 ml), después se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se filtraron y se concentraron para dar 9.43 g del producto bruto en forma de una espuma dorada. Este producto bruto se suspendió en acetonitrilo (75 ml) y se dejó que se depositara durante una hora a temperatura ambiente antes de aislar el sólido por filtración con vacío. Los sólidos se lavaron con una porción pequeña de acetonitrilo frío y se secaron con alto vacío para dar 8.12 g (86.3%) del producto en forma de un polvo blanco.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.97 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.29 (ddd, $J = 8.2, 4.5, 1.7$ Hz, 2H), 7.20 (dd, $J = 12.9, 1.2$ Hz, 2H), 5.02 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), 2.81 (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). RMN ^{13}C (101 MHz, $cdcl_3$) δ 156.00, 148.68, 148.53, 145.66, 141.80, 141.74,

133.45, 130.47, 129.15, 120.86, 120.61, 118.93, 118.88, 117.04, 107.51, 107.14, 100.80, 83.59, 61.08, 57.08, 38.40, 35.09, 32.49, 31.93, 31.80, 31.53, 31.16, 29.95, 25.06, 25.03, 24.89, 17.99.

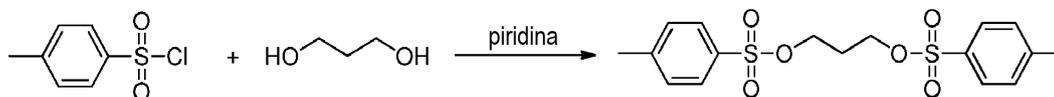
Preparación de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol.



- 5 En un matraz de fondo redondo equipado con un embudo de adición en atmósfera de N₂ a 0-10°C se añadió metanol (150 ml), 4-fluoro-2-metilfenol (10.00 g, 79.28 mmol), NaI (14.29 g, 95.34 mmol) y NaOH (3.92 g, 98.00 mmol). Esta disolución se dejó agitar durante ~15 minutos a 0-10°C antes de añadir gota a gota NaOCl (155 ml de lejía comercial al 5% en v/v, 104.11 mmol) a lo largo del periodo de 2 horas. Tras completarse la adición de lejía, la reacción se dejó agitar durante una hora adicional a 0-10°C. El análisis por GC mostró -50% de conversión, por lo que se añadieron NaI (7.16 g, 47.77 mmol) y lejía (75 ml, 50.38 mmol) adicionales (todo de una vez) y se agitó durante otra hora a 0-10°C. Esta vez el análisis por GC mostró conversión completa, por lo tanto se añadieron 50 ml de disolución acuosa de tiosulfato sódico al 10 % en peso a la mezcla de reacción. Después, la mezcla de reacción se acidificó con HCl al 5%, se extrajo en cloruro de metileno (500 ml), se lavó con 500 ml de cada uno de disolución acuosa de tiosulfato sódico al 10 % en peso, agua, y después salmuera, se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice y después se concentró para dar un aceite rojo oscuro. Este producto bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida usando una columna Grace Reveleris de 330 g P/N 5146135 en un instrumento Grace eluyendo con acetato de etilo en hexanos al 2% para dar 13.69 g (68.5%) del producto puro en forma de un sólido blanquecino.

- 20 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.19 (ddd, *J* = 7.5, 3.0, 0.6 Hz, 1H), 6.88 - 6.82 (m, 1H), 5.09 (d, *J* = 0.5 Hz, 1H), 2.28 (s, 4H). RMN ¹³C{¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ 156.12 (d, *J* = 242.5 Hz), 149.49 (d, *J* = 2.7 Hz), 125.59 (d, *J* = 7.8 Hz), 121.50 (d, *J* = 25.2 Hz), 118.08 (d, *J* = 22.4 Hz), 84.09 (d, *J* = 9.6 Hz), 17.38 (d, *J* = 1.2 Hz). RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ -123.15 (t, *J* = 8.2 Hz).

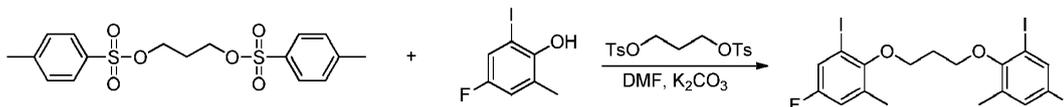
Preparación de bis(4-metilbenzenesulfonato) de propano-1,3-diilo.



- 25 En un matraz de fondo redondo en atmósfera de N₂ se añadió gota a gota una disolución de 1,3-propanodiol (19.25 g, 252.96 mmol) en piridina anhidra (50 ml) a lo largo de un periodo de 2 horas a una disolución de cloruro de 4-metilbenzeno-1-sulfonilo (115.74 g, 607.10 mmol) en piridina anhidra (200 ml) que se enfrió a 0-10°C. La mezcla de reacción se dejó agitar durante 4 horas adicionales a 0-10°C y después se vertió en agua helada (500 ml) momento en el que había precipitado un sólido blanquecino. Este precipitado se recogió por filtración con vacío, se lavó con agua helada (200 ml), ácido sulfúrico diluido (10% en peso, 200 ml), disolución acuosa de carbonato sódico 1 M (200 ml) y de nuevo con agua (200 ml). Este producto húmedo se recrystalizó en acetona para dar 82.35 g (84.7%) del producto en forma de cristales blancos.

- 30 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.33 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 4.05 (t, *J* = 6.0 Hz, 4H), 2.43 (s, 6H), 1.98 (p, *J* = 6.0 Hz, 2H). RMN ¹³C{¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ 144.99, 132.59, 129.90, 127.79, 65.82, 28.62, 21.57.

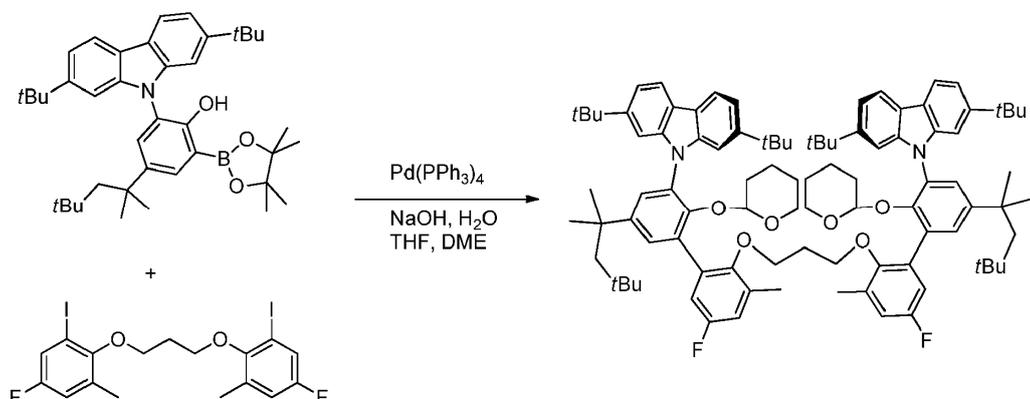
- 35 Preparación de 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano.



- 40 A la *N,N*-dimetilformamida (250 ml) se añadió 2-yodo-4-fluoro-6-metilfenol (13.09 g, 51.94 mmol), bis(4-metilbenzenosulfonato) de propano-1,3-diilo (9.99 g, 25.98 mmol) y K₂CO₃ (15.08 g, 109.11 mmol). Esta mezcla se calentó a 100°C durante 30 minutos y después se concentró hasta sequedad. El residuo se recogió en una mezcla de cloruro de metileno/agua 50/50 (200 ml) y se extrajo con cloruro de metileno (3 x 100 ml). La fase orgánica se lavó con 500 ml de cada uno de disolución acuosa de NaOH 2 N, agua y después salmuera, se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice y se concentró para dar 9.80 g (69.4%) del producto en forma de un polvo blanco.

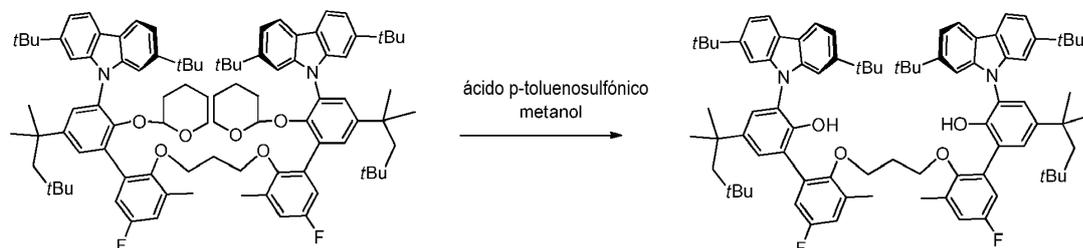
- 45 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.31 (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 4.08 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 2.44 (p, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.34 (s, 6H). RMN ¹³C (101 MHz, cdcl₃) δ 158.44 (d, *J* = 247.1 Hz), 153.56 (d, *J* = 3.0 Hz), 133.09 (d, *J* = 8.3 Hz), 123.39 (d, *J* = 24.8 Hz), 117.92 (d, *J* = 22.3 Hz), 91.35 (d, *J* = 9.5 Hz), 70.13 (d, *J* = 1.0 Hz), 31.04, 17.43 (d, *J* = 1.2 Hz). RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) 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 En un matraz de fondo redondo en atmósfera de N_2 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 mmol) (mmol ajustados basado en una pureza de 91.2% por HPLC), dimetoxietano (120 ml), una disolución de NaOH (1.30 g, 32.50 mmol) en agua (35 ml), tetrahidrofurano (60 ml), y 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (2.56 g, 4.70 mmol). El sistema se purgó con N_2 durante aproximadamente 15 minutos y se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (303 mg, 0.26 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C durante 48 horas y después se dejó enfriar a temperatura ambiente.
10 Una vez enfriada se formó un precipitado en el matraz de reacción que se aisló por filtración a vacío y se secó con alto vacío durante una hora para dar 6.10 g del ligando protegido bruto. Este ligando protegido se usó como tal en la siguiente etapa.

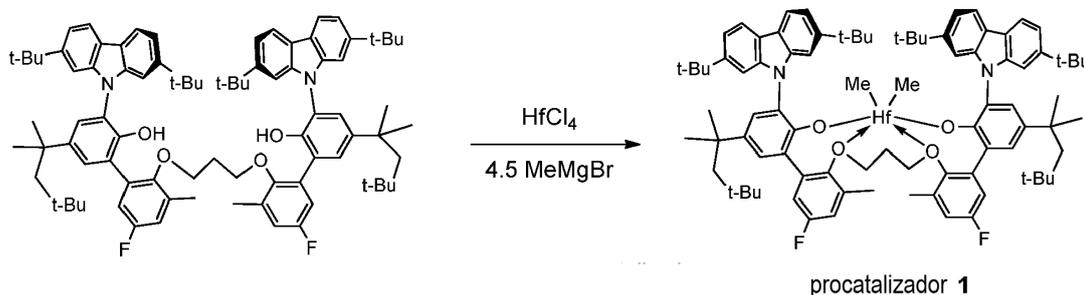
Preparación de 2',2'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol) (Ligando DOC-6156).



15 Al ligando protegido bruto se añadió una mezcla de metanol/tetrahidrofurano 1:1 (200 ml) y aproximadamente 100 mg de ácido *p*-toluenosulfónico monohidrato. La disolución se calentó a 60°C durante 8 horas y 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 magnésico anhidro, se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice y después se concentró para dar 4.92 g del ligando bruto. Este producto bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida usando una columna Grace Reveleris de 330 g P/N 5146135 en un instrumento ISCO eluyendo con acetato de etilo en hexanos al 2% para dar 4.23 g (71.7%) del producto bruto en forma de un polvo blanco.
20

25 RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.03 (dd, $J = 8.2, 0.5$ Hz, 4H), 7.44 (dd, $J = 5.1, 2.4$ Hz, 4H), 7.33 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 4H), 7.00 (dd, $J = 8.8, 3.0$ Hz, 1H), 6.84 (ddd, $J = 8.7, 3.1, 0.6$ Hz, 1H), 6.18 (s, 2H), 3.66 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 1.97 (s, 6H), 1.76 (s, 3H), 1.74 (pent, $J = 6.4$ Hz, 2H), 1.40 (s, 12H), 1.30 (s, 36H), 0.83 (s, 18H). RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 158.82 (d, $J = 243.2$ Hz), 150.16 (d, $J = 2.5$ Hz), 149.09, 147.76, 142.87, 141.68, 133.48 (d, $J = 8.6$ Hz), 132.89 (d, $J = 8.7$ Hz), 129.12, 127.50, 126.28 (d, $J = 1.5$ Hz), 124.99, 121.07, 119.51, 117.74, 117.18 (d, $J = 22.5$ Hz), 116.07 (d, $J = 23.1$ Hz), 106.20, 70.87, 57.17, 38.25, 35.06, 32.51, 31.91, 31.75, 31.66, 30.73, 16.44, 16.43. RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) δ -118.80 (t, $J = 8.5$ Hz). HRMS (ESI, $M + NH_4^+$): (m/z) calculado para $C_{85}H_{108}F_2N_3O_4$ 1272.830, encontrado 1272.830.
30

Preparación del procatalizador 1.

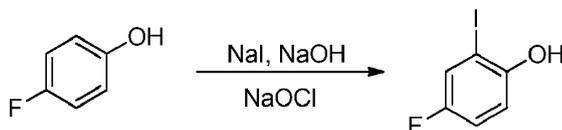


El ligando (0.4778 g, 0.38 mmol) y HfCl_4 (0.122 g, 0.38 mmol) se suspendieron en 35 ml de tolueno frío (-30°C). A esta mezcla se añadieron 0.56 ml de disolución de MeMgBr 3 M en éter dietílico. La mezcla de reacción permaneció amarilla pálido durante aproximadamente 20 min y después empezó a oscurecer. Después de 1,5 h de agitación, se separó el disolvente a presión reducida. Al residuo se añadieron 20 ml de tolueno seguido de 25 ml de hexano. La suspensión se filtró dando una disolución incolora. El disolvente se separó a presión reducida dando 0.367 g de sólido blanco. Rendimiento 66.0%. Se desarrollaron cristales para el análisis de rayos X en C_6D_6 en el tubo de RMN.

5
10
15

RMN ^1H (400 MHz, tolueno) δ 8.14 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.30 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 2H), 6.86 (dd, $J = 8.9, 3.2$ Hz, 2H), 6.12 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.49 (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). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, tolueno) δ 160.47 (d, $J = 246.3$ Hz), 153.83, 149.41 (d, $J = 2.7$ Hz), 149.38, 147.86, 142.19, 141.51, 140.54, 135.89 (d, $J = 8.6$ Hz), 135.11 (d, $J = 8.9$ Hz), 130.45 (d, $J = 1.4$ Hz), 128.34, 127.81, 126.82, 123.46, 120.93, 120.27, 118.93, 117.48, 117.34 (d, $J = 23.5$ Hz), 117.21 (d, $J = 22.5$ Hz), 109.65, 107.68, 76.14, 57.86, 50.94, 38.28, 35.48, 35.24, 33.08, 32.76, 32.40, 32.02, 31.68, 30.32, 29.96, 16.45. RMN ^{19}F (376 MHz, Benceno- d_6) δ -115.22 (t, $J = 8.6$ Hz).

Preparación de 4-fluoro-2-yodofenol.



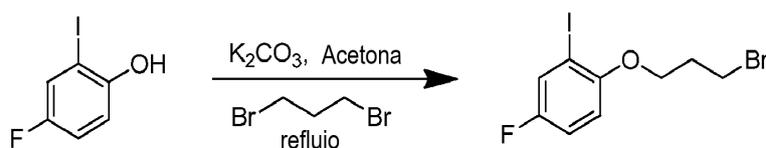
20
25

Se añadieron al metanol (200 ml) a $0-10^\circ\text{C}$, 4-fluorofenol (8.00 g, 71.37 mmol), NaI (12.84 g, 85.64 mmol) y NaOH (3.43 g, 85.64 mmol). La disolución se dejó agitar durante ~15 minutos a $0-10^\circ\text{C}$ antes de añadir NaOCl gota a gota (133 ml de disolución al 5% en peso de lejía comercial, 92.77 mmol) a lo largo de un periodo de 1 hora y después se dejó agitar durante una hora adicional a $0-10^\circ\text{C}$. La reacción se inactivó con disolución acuosa de tiosulfato sódico al 10% en peso (50 ml) y después la mezcla de reacción se acidificó después con HCl al 10%. La disolución orgánica se extrajo con cloruro de metileno (300 ml), se lavó con 500 ml de cada uno de tiosulfato sódico al 10%, agua y después salmuera, se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice y después se concentró para dar el compuesto bruto. Este producto bruto se recrystalizó en hexanos para dar 11.52 g (67.8%) del compuesto en forma de cristales blancos.

30

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 7.36 (dd, $J = 7.6, 2.9$ Hz, 1H), 6.97 (ddd, $J = 8.9, 7.7, 2.9$ Hz, 2H), 6.92 (dd, $J = 9.0, 4.9$ Hz, 1H), 5.10 (s, 1H). RMN ^{13}C (101 MHz, Cloroformo- d) δ 156.42 (d, $J = 243.0$ Hz), 151.45 (d, $J = 2.6$ Hz), 124.34 (d, $J = 25.3$ Hz), 116.83 (d, $J = 23.1$ Hz), 115.08 (d, $J = 7.8$ Hz), 84.23 (d, $J = 9.0$ Hz). RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) δ -122.52 (td, $J = 7.6, 4.9$ Hz).

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



35
40

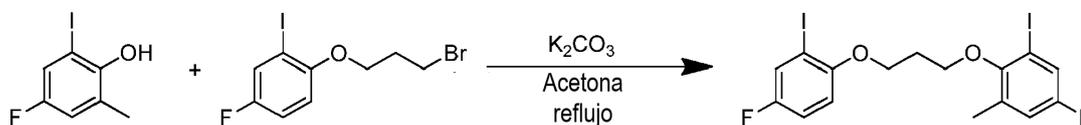
Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra agitadora magnética, septum, un refrigerante y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se cargó con 4-fluoro-2-yodofenol (7.0020 g, 29.420 mmol), carbonato de potasio (8.2954 g, 60.020 mmol), 1,3-dibromopropano (59.00 ml, 581.262 mmol) y acetona (200 ml). La mezcla se agitó hasta disolución completa y se calentó a reflujo durante la noche. Se tomó una muestra de la disolución para el análisis por GC/MS (0,1 ml de muestra diluida en acetona y filtrada) para determinar la finalización de la reacción. Después de 16.5 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró por filtración con

vacío. El matraz de fondo redondo se lavó con acetona (2 x 20 ml) y también se filtró. El filtrado se concentró por evaporación en rotavapor para separar la acetona. La disolución amarilla que quedaba se destiló con vacío (temperatura de la manta de calentamiento 80-100°C) para separar el 1,3-dibromopropano que quedaba. Quedó un aceite marrón bruto que se analizó por RMN ¹H. El aceite marrón se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y se purificó por cromatografía en columna en un sistema Isco CombiFlash usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo en hexanos al 0-5% durante 2 volúmenes de columna, y después aumentando a acetato de etilo en hexanos al 5% hasta que eluyó el producto. Las fracciones se analizaron por TLC y GC/MS. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar el producto en forma de un aceite amarillo. El aceite amarillo se secó con alto vacío para dar 8.99 g (85.1 %).

5
10 RMN ¹H (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). RMN ¹³C (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. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -121.86 - -121.97 (m).

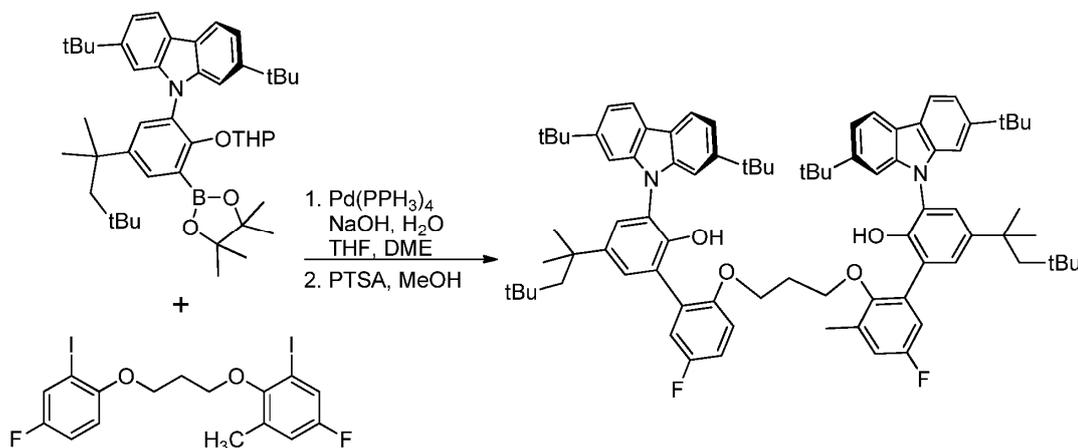
15 Preparación de 5-fluoro-2-(3-(4-fluoro-2-yodofenoxi)propoxi)-1-yodo-3-metilbenceno.



Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra agitadora magnética, septum, un refrigerante y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se cargó con 1-(3-bromopropoxi)-4-fluoro-2-yodobenceno (8.9856 g, 25.032 mmol), 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (6.3096 g, 25.036 mmol), carbonato de potasio (7.400 g, 53.542 mmol) y acetona (165 ml). La mezcla se agitó hasta disolución completa y se calentó a reflujo durante la noche. Se tomó una muestra de la disolución para el análisis por GC/MS (0,1 ml de muestra diluida en acetona y filtrada) para determinar la finalización. Después de 16 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró por filtración con vacío. El matraz de fondo redondo se lavó con acetona (2 x 20 ml) y también se filtró. El filtrado se concentró por evaporación en rotavapor para dar el producto bruto en forma de un aceite marrón oscuro. El producto bruto se analizó por RMN ¹H. El aceite marrón oscuro se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y se purificó por cromatografía en columna en un sistema Isco CombiFlash usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de acetato de etilo en hexanos al 0-5% durante 2 volúmenes de columna, y después aumentando a acetato de etilo en hexanos al 5% hasta que eluyó el producto. Las fracciones se analizaron por TLC y GC/MS. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar un producto puro en forma de un sólido amarillo. El sólido amarillo se secó con alto vacío para dar 11.55 g (87.1 %).

20
25
30
35 RMN ¹H (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). RMN ¹³C (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). RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -117.93 - -118.11 (m), -122.39 - -122.55 (m).

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

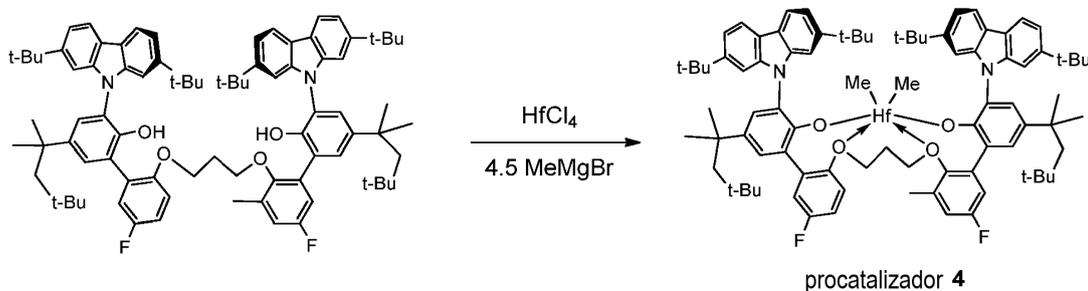


40

Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra agitadora magnética, septum, un refrigerante y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se cargó con 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 (9.4182 g, 13.575 mmol), 1,2-DME (170 ml), una disolución de NaOH (1.8145 g, 45.438 mmol) en agua (49 ml), THF (57 ml), y 5-fluoro-2-(3-(4-fluoro-2-yodofenoxi)propoxi)-1-yodo-3-metilbenceno (3.4233 g, 6.458 mmol). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos, y después se añadió Pd(PPh₃)₄ (0.5432 g, 0.470 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C durante 19 horas y se comprobó la finalización por TLC (acetato de etilo en hexanos al 5%). 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 magnésico, se filtró por filtración con vacío y se concentró por evaporación en rotavapor para dar un sólido naranja dorado como espuma (22.73 g) como el ligando protegido bruto. El ligando bruto se analizó por RMN ¹H. El ligando protegido bruto se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (250 ml) y metanol (250 ml) y después se calentó a 60°C. A la disolución se añadió ácido *p*-toluenosulfónico monohidrato (3.0380 g, 15.971 mmol) hasta que la disolución se volvió ácida. La reacción se agitó a 60°C durante la noche y se comprobó la finalización por TLC (acetato de etilo en hexanos al 5%). La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se concentró por evaporación en rotavapor para dar un sólido marrón pegajoso (15.13 g). El sólido se analizó por RMN ¹H. El producto bruto se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación en rotavapor para dar una mezcla en polvo seca. La mezcla en polvo se cargó en un sistema Isco CombiFlash y se ejecutó usando una columna de 330 g Grace y un gradiente de acetato de etilo en hexanos al 2-5% hasta la elución del producto. Las fracciones se analizaron por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar el producto puro en forma de un sólido cristalino amarillo claro. Para separar el acetato de etilo en trazas, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación en rotavapor para dar un sólido cristalino amarillo claro (repetido dos veces). El sólido se secó con alto vacío para dar 6.17 g (77.0 %).

RMN ¹H (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 NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -118.16 (t, *J* = 8.7 Hz), -122.85 - -122.93 (m).

Preparación del procatalizador 4.



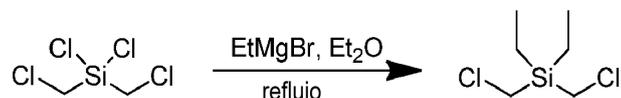
La reacción se preparó en una caja de manipulación con guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl₄ (0.1033 g, 0.3225 mmol) y tolueno (20 ml). La suspensión se enfrió a -25°C en el congelador de la caja de manipulación con guantes durante 30 minutos. A la suspensión fría en agitación se añadió bromuro de metilmagnesio 3.0 M en éter dietílico (0.45 ml, 1.35 mmol). La mezcla se agitó enérgicamente durante 2 minutos. El sólido se disolvió, pero la disolución de la reacción era turbia y amarillenta. Se añadió a la mezcla el ligando (0.4000 g, 0.3221 mmol) en forma de un sólido. El vial que contenía el sólido se lavó con tolueno (2.0 ml). El disolvente de lavado se añadió a la mezcla de reacción. La reacción se siguió por RMN. Después de agitación durante 1.5 horas, la mezcla de reacción se filtró (embudo con medio de filtración sinterizado). La torta de filtración se lavó con dos porciones de 10 ml de tolueno. A la disolución filtrada se añadieron hexanos (5 ml) y se concentró con vacío para dar un sólido blanco. Se añadió tolueno (30 ml) al sólido y se agitó hasta que prácticamente todo el sólido se disolvió. Después se añadieron hexanos (25 ml). La disolución amarillenta turbia se filtró (filtración con jeringa) y se concentró con alto vacío para dar 0.4317 g (92.5 %) del complejo de Hf en forma de un sólido de color marrón claro.

Se obtuvo una muestra analítica para rayos X por recristalización en benceno-*d*₆.

RMN ¹H (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). RMN ¹⁹F (376 MHz, C₆D₆) δ -113.82 (ddd, *J* = 9.0, 7.3, 5.0 Hz), -115.71 (t, *J* = 8.4 Hz).

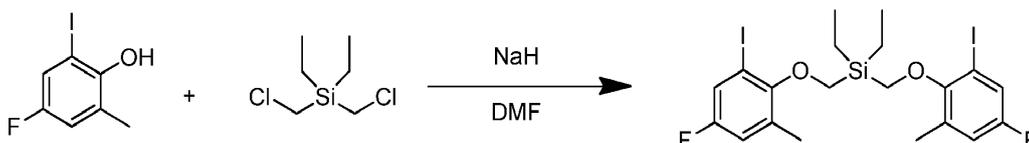
Preparación de bis(clorometil)dietilsilano:



5 Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra agitadora magnética, dos septum, un refrigerante y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con bromuro de etilmagnesio (40 ml, 120 mmol) y éter dietílico (60 ml). Se añadió a la disolución bis(clorometildiclorosilano) (9.5002 g, 47.993 mmol) mediante jeringa. La mezcla se calentó a reflujo. Después de unos minutos la mezcla blanca turbia se volvió transparente y se observó un precipitado blanco. La reacción se calentó a reflujo durante 5 horas y después se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se filtró y la torta de filtración se lavó con dos porciones de 30 ml de éter dietílico. El filtrado se agitó lentamente, se enfrió a 0°C (baño de agua helada) y se añadió lentamente disolución acuosa de HCl 0,1 M (29 ml) mediante embudo de adición. Mientras se añadía el HCl 0,1 M, empezaron a formarse sólidos. Después la mezcla se transfirió a un embudo de separación y quedaron los sólidos blancos. Se separaron las fases y la fase acuosa oscura blanca se extrajo con dos porciones de 15 ml de éter dietílico. Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato magnésico, se filtraron por filtración con vacío y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar un aceite amarillo claro en forma de un producto bruto. El aceite bruto se secó con alto vacío durante 1 hora para dar 7.6709 g (86.3 %) del producto.

20 RMN ¹H (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.

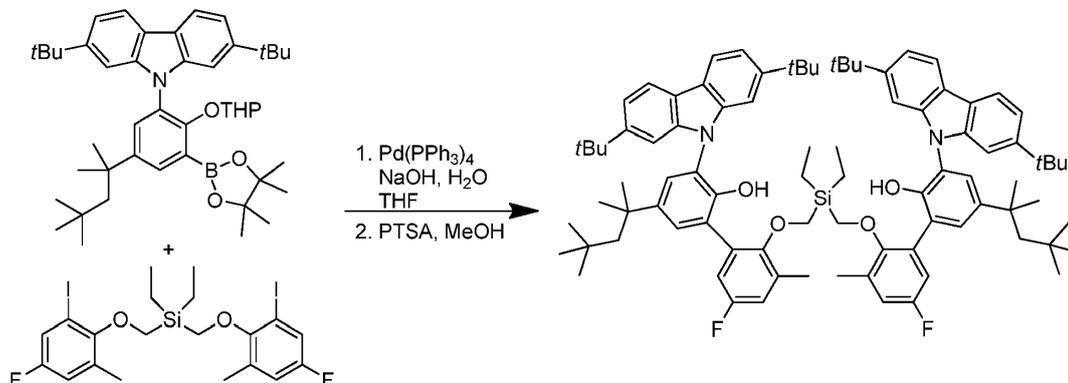
Preparación de dietilbis((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano:



25 Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con un refrigerante, dos septum, una barra agitadora magnética y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro sódico (95 %, 0.4137 g, 16.376 mmol) y *N,N*-dimetilformamida anhidra (8.5 ml). La suspensión se enfrió a 0°C y se añadió lentamente una disolución de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (4.2466 g, 16.850 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (8.5 ml) mediante jeringa a una velocidad para mantener el control de la reacción (evolución de hidrógeno). Se retiró el baño de hielo y la mezcla rojiza resultante se agitó durante 30 minutos. Después se añadió mediante jeringa una disolución de bis(clorometil)dietilsilano (1.3002 g, 7.022 mmol) 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). Se añadió a la disolución enfriada lentamente agua (21.5 ml). Quedó un lodo espeso en el fondo del matraz cuando la mezcla se transfirió a un embudo de separación. El matraz se lavó con algo de acetato de etilo para disolver el lodo 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 lavaron con hidróxido sódico 1 M (35 ml), y después salmuera (21.5 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró por filtración con vacío y se concentró por evaporación en rotavapor para dar el producto bruto en forma de un aceite marrón-rojizo. El aceite se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y se purificó por cromatografía en columna usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de diclorometano en hexanos al 0-5% en 2 volúmenes de columna, el resto diclorometano en hexanos al 5% hasta la elución del producto. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar el producto en forma de un aceite incoloro. Para eliminar las cantidades en trazas de hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación en rotavapor para dar un aceite incoloro (repetido dos veces). El aceite se secó con alto vacío para dar 3.1112 g (71.9 %) del producto en forma de un sólido blanco opaco.

45 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.29 (ddd, *J* = 7.7, 3.1, 0.8 Hz, 2H), 6.85 (ddd, *J* = 8.8, 3.1, 0.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 4H), 2.32 (s, 6H), 1.21 (t, *J* = 7.9 Hz, 6H), 1.10 - 0.99 (m, 4H). RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -118.50 (t, *J* = 8.1 Hz).

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

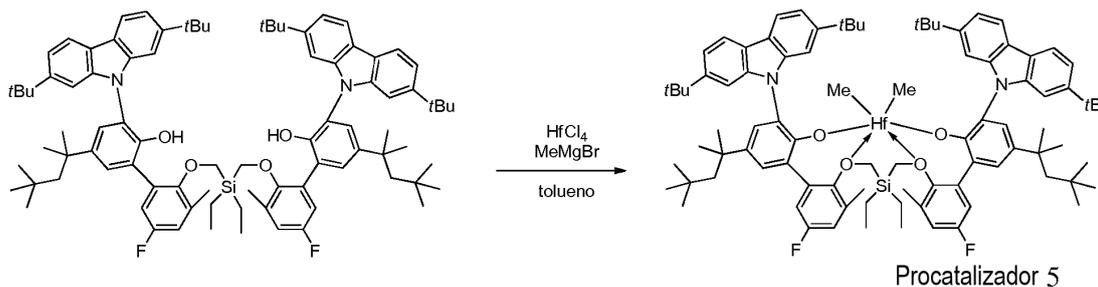


5 Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra agitadora magnética, dos septum, un refrigerante y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se cargó con 2,7-di-*tert*-butil-9-((2-tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (7.4057 g, 10.674 mmol), una disolución de hidróxido de sodio (1.3599 g, 33.998 mmol) en agua (33 ml), tetrahidrofurano (165 ml), y dietilbis((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano (2.9865 g, 4.846 mmol). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 45 minutos, después se añadió tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (0.4079 g, 0.3529 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 60°C durante 23 horas y se analizó la finalización por HPLC. Después de 24 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato magnésico y se filtró por filtración con vacío. Los sólidos se lavaron con diclorometano. El filtrado se concentró por evaporación en rotavapor para dar un sólido naranja dorado pegajoso en forma de un ligando protegido bruto (10.9973 g). El ligando se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación en rotavapor para dar una mezcla en polvo seca de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en el sistema Isco CombiFlash y se ejecutó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de cloroformo en hexanos al 30% para 6 volúmenes de columna (VC), aumentando a cloroformo en hexanos al 50% a lo largo de 3 VC, y después manteniendo en cloroformo en hexanos al 50% hasta elución del producto. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar un sólido cristalino blanco (6.4445 g). El sólido se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (33 ml) y metanol (33 ml) y después se calentó a 60°C. Después se añadió a la disolución ácido *para*-toluenosulfónico monohidrato (0.1858 g, 0.9767 mmol). La reacción se agitó a 60°C durante la noche y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se concentró por evaporación en rotavapor para dar un sólido cristalino amarillo claro bruto (5.9845 g). El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación en rotavapor para dar una mezcla en polvo seca de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en un sistema Isco CombiFlash system y se ejecutó usando una columna de 330 g Grace y un gradiente de acetato de etilo en heptano al 2% hasta la elución del producto. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar un sólido cristalino amarillo. Para separar las cantidades en trazas de heptano, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación en rotavapor para dar un sólido cristalino amarillo (repetido dos veces). El sólido se secó con alto vacío para dar 3.9614 g (61.6 %) de un sólido cristalino amarillo.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) 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).

RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -118.32 - -119.14 (s ancho).

35 Preparación del procatalizador 5:



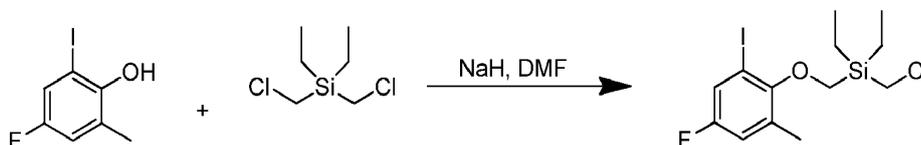
La reacción se preparó en una caja de manipulación con guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl₄ (0.1258 g, 0.3928 mmol) y tolueno (24 ml). La suspensión se enfrió a -25°C en el congelador de la caja de

manipulación con guantes durante 30 minutos. A la suspensión fría en agitación se añadió bromuro de metilmagnesio 3.0 M en éter dietílico (0.55 ml, 1.65 mmol). La mezcla se agitó enérgicamente durante 2 minutos. El sólido se disolvió, pero la disolución de la reacción era turbia y amarillenta. Se añadió a la mezcla el ligando (0.5023 g, 0.3783 mmol) en forma de un sólido. El matraz que contenía el sólido se lavó con tolueno (3.0 ml). El disolvente de lavado 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 con vacío durante la noche para dar 0.412 g (71.0 %) del producto en forma de un sólido amarillo.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 8.19 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.10 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.49 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 2H), 7.41 - 7.33 (m, 4H), 6.93 (dd, $J = 8.9, 3.2$ Hz, 2H), 6.14 (dd, $J = 8.2, 3.3$ Hz, 2H), 3.91 (d, $J = 14.1$ Hz, 2H), 3.47 (d, $J = 14.1$ Hz, 2H), 1.62 (d, $J = 14.6$ Hz, 2H), 1.57 (d, $J = 14.4$ Hz, 2H), 1.53 (s, 18H), 1.26 (d, $J = 2.5$ Hz, 30H), 1.13 (s, 6H), 0.82 (s, 18H), 0.56 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 0.26 - 0.06 (m, 4H), -0.72 (s, 6H).

RMN ^{19}F (376 MHz, C_6D_6) δ -116.35 (t, $J = 8.3$ Hz).

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



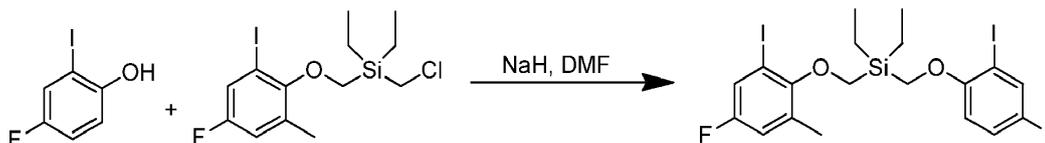
Un matraz de fondo redondo de tres bocas, se equipó con dos septum y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro sódico (95%, 0.2496 g, 10.400 mmol) y *N,N*-dimetilformamida anhidra (10.0 ml) mediante una jeringa. La suspensión se enfrió a 0°C mediante baño de agua helada. A la suspensión se añadió una disolución de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol (2.4753 g, 9.822 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (10.0 ml) mediante jeringa, a una velocidad para mantener controlada la reacción (evolución de hidrógeno). Se retiró el baño de agua helada y la disolución marrón resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Otro matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra agitadora magnética, dos septum, un embudo de adición y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con una disolución de bis(chlorometil)diethylsilano (5.4571 g, 29.471 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (12.5 ml) añadida mediante jeringa. La disolución de fenóxido previa de la reacción de 4-fluoro-2-yodo-6-metilfenol e hidruro sódico en *N,N*-dimetilformamida anhidra se añadió al embudo de adición mediante jeringa. La disolución se añadió gota a gota a la disolución de bis(chlorometil)diethylsilano en *N,N*-dimetilformamida anhidra a temperatura ambiente. Después de 1 hora, se determinó que la reacción se había completado. Los sólidos en el fondo del matraz se filtraron por filtración con 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 1 M (16.5 ml) mediante embudo de adición (a una velocidad para mantener el control de la reacción). La reacción se concentró por evaporación en rotavapor (temperatura del baño = 60-75°C) para separar tanta *N,N*-dimetilformamida como fuera posible. La disolución que quedaba se recogió en agua (33 ml), se transfirió a un embudo de separación y después se añadió acetato de etilo (33 ml). Se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (4 x 33 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (33 ml). Se formó una pequeña emulsión entre las dos fases. Se añadió un chorro de agua y el embudo se agitó con movimientos circulares (se repitió hasta desaparecer la emulsión). Las fases se separaron y la fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró por filtración con vacío y se concentró por evaporación en rotavapor para dar un aceite marrón-rojizo bruto. El aceite se purificó por cromatografía en columna usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de hexanos al 100% hasta la elución del producto. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar el producto en forma de un aceite amarillo pálido. Para separar las cantidades en trazas de acetato de etilo y hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación en rotavapor para dar un aceite amarillo pálido (repetido dos veces). El aceite de secó con alto vacío para dar 2.0211 g (51.4 %) del producto en forma de un aceite amarillo pálido.

RMN ^1H (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).

RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) δ -118.34 (t, $J = 8.0$ Hz).

50

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

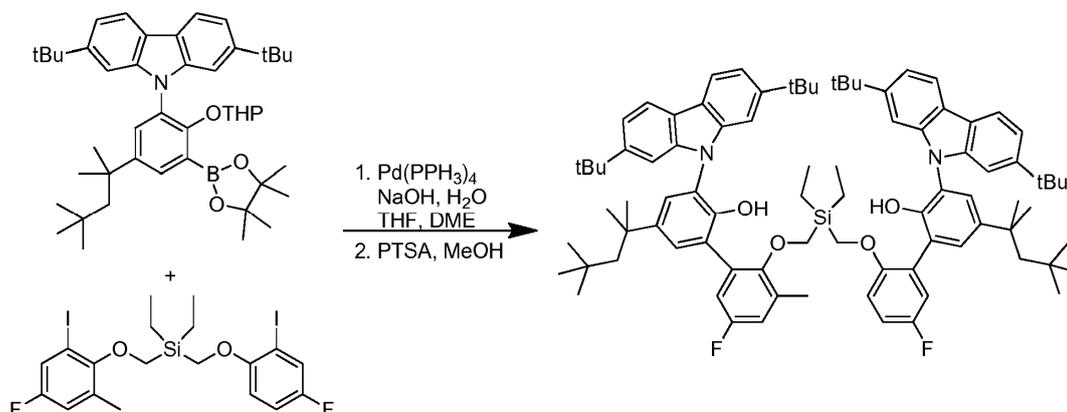


Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra agitadora magnética, dos septum, un refrigerante y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con hidruro sódico (0.2750 g, 11.458 mmol) y *N,N*-dimetilformamida anhidra (10 ml). La disolución se enfrió a 0°C (baño de agua helada). Se añadió lentamente una disolución de 4-fluoro-2-yodofenol (2.4893 g, 10.459 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (10 ml) mediante jeringa para mantener el control de la reacción (evolución de hidrógeno). La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se añadió lentamente una disolución de (clorometil)diel((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)silano (3.4893 g, 8.707 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (4.5 ml) mediante jeringa, a temperatura ambiente. 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 más a 0°C (baño de agua helada) y se añadió lentamente agua (a una velocidad para mantener el control de la reacción). Se formaron sólidos durante la adición y permanecieron después de la adición. La mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo de 1 boca. Los sólidos se disolvieron en diclorometano y se transfirieron al matraz. La mezcla se concentró por evaporación en rotavapor (temperatura del baño = 60-75°C) para separar tanta *N,N*-dimetilformamida como fuera posible. La disolución que quedaba se recogió en agua (30 ml), y se transfirió a un embudo de separación y después se añadió acetato de etilo (30 ml). Se separaron las fases. 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 disolución acuosa de NaOH. La fase orgánica se lavó con salmuera (25 ml), se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró por filtración con vacío y se concentró por evaporación en rotavapor para dar un aceite naranja bruto (4.7914 g). El aceite bruto se purificó por cromatografía en columna usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de hexanos al 100% para 1 volumen de columna (VC), aumentando a acetato de etilo en hexanos al 5% a lo largo de 1 VC, el resto acetato de etilo en hexanos al 5% hasta la elución del producto. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación en rotavapor para dar el producto en forma de un aceite amarillo. Para separar las cantidades en trazas de acetato de etilo y hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación en rotavapor para dar un aceite amarillo (repetido dos veces). El aceite se secó con alto vacío para dar 3.7015 g (70.6 %) del producto en forma de un aceite amarillo.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.48 (dd, *J* = 7.6, 3.0 Hz, 1H), 7.29 (ddd, *J* = 7.6, 3.0, 0.7 Hz, 1H), 7.03 (ddd, *J* = 9.1, 7.8, 3.0 Hz, 1H), 6.88 (dd, *J* = 9.1, 4.6 Hz, 1H), 6.83 (ddd, *J* = 8.7, 3.1, 0.8 Hz, 1H) 3.91 (s, 2H), 3.88 (s, 2H), 2.27 (t, *J* = 0.7 Hz, 3H), 1.21 - 1.14 (m, 6H), 1.03 - 0.95 (m, 4H).

RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) 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-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-((((3'-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)metil)diel(silil)metoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol:

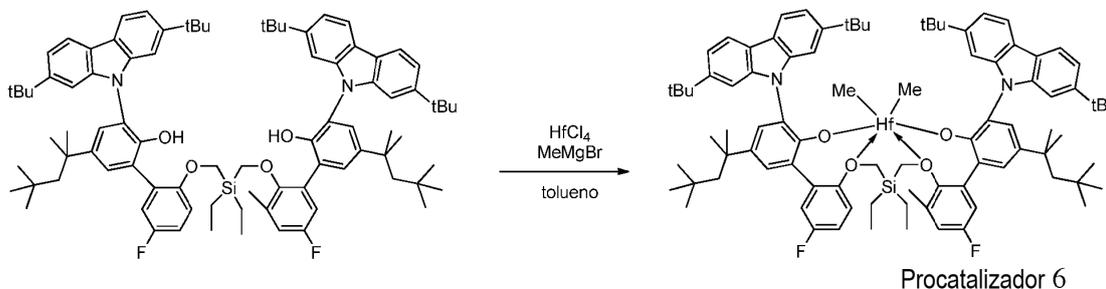


Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra agitadora magnética, dos septum, un refrigerante y una entrada de nitrógeno gaseoso. El matraz se puso en atmósfera de nitrógeno y se cargó con 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (5.2419 g, 7.555 mmol), 1,2-dimetoxietano (85 ml) una disolución de hidrógeno de sodio (0.9106 g, 22.765 mmol) en agua (25 ml), tetrahydrofurano (30 ml), y dietil((4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)metil)((4-fluoro-2-yodofenoxi)metil)silano (1.9770 g, 3.283 mmol). 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 mmol). La

mezcla se calentó a reflujo a 85°C. Después de 20 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se transfirió a un embudo de separación para una separación de fases. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico y se filtró por filtración con vacío. Los sólidos se lavaron con diclorometano (2 x 20 ml). El filtrado se concentró por evaporación en rotavapor para dar un sólido naranja dorado pegajoso en forma de un ligando protegido bruto (15.6875 g). El ligando protegido bruto se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (65 ml) y metanol (65 ml) y después se calentó a 60°C. Se añadió a la disolución ácido *para*-toluenosulfónico monohidrato (0.2492 g, 1.310 mmol). La reacción se agitó a 60°C durante la noche y se comprobó la finalización por TLC. El ligando se concentró hasta un sólido naranja dorado pegajoso (15.3856 g). El ligando se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación en rotavapor para dar 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 ejecutaron usando una columna Grace de 330 g. La primera columna se ejecutó usando un gradiente de diclorometano en hexanos al 30% hasta la elución del producto. Las fracciones se analizaron por TLC y todas las fracciones que contenían solo el producto se concentraron por evaporación en rotavapor para dar un sólido cristalino blanquecino. El sólido se secó con alto vacío para dar 1.4 g. La segunda columna se ejecutó usando un gradiente de diclorometano en hexanos al 30% para 2 volúmenes de columna, aumentando después a diclorometano en hexanos al 35% hasta la elución del producto. Las fracciones se analizaron por TLC que mostró una combinación del ligando con otras impurezas. Todas las fracciones que contenían la mayor parte del producto se concentraron por evaporación en rotavapor para dar 2.1863 g de un sólido cristalino blanquecino. El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación en rotavapor para dar una mezcla en polvo seca de gel de sílice y ligando. La mezcla en polvo se cargó en el sistema Isco CombiFlash y se ejecutó usando una columna Grace 330 g y un gradiente de diclorometano en hexanos al 30% y después aumentando a diclorometano en hexanos al 35% hasta la elución del producto. Las fracciones que contenían ligando se concentraron por evaporación en rotavapor para dar un sólido cristalino blanco. El sólido se secó con alto vacío para dar 0.4672 g de un sólido cristalino blanco. El rendimiento global era 1.8672 g (23.1 %) del producto en forma de un sólido cristalino blanco.

RMN ¹H (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). RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -118.46 (t, *J* = 8.9 Hz), -123.65 (m).

Preparación del procatalizador 6:



La reacción se preparó en una caja de manipulación con guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl₄ (0.0489 g, 0.1522 mmol) y tolueno (12 ml). La suspensión se enfrió a -25°C en el congelador de la caja de manipulación con guantes durante 30 minutos a -25°C. A la suspensión fría en agitación se añadió bromuro de metilmagnesio 3.0 M en éter dietílico frío (0.20 ml, 0.60 mmol). La mezcla se agitó enérgicamente durante 2 minutos. El sólido se disolvió. La disolución de la reacción era turbia y amarillo pálido. A la mezcla se añadió el ligando (0.2000 g, 0.1522 mmol) en forma de un sólido a una velocidad para mantener el control de la reacción. El matraz que contenía el sólido se lavó con tolueno (aproximadamente 2 ml). El disolvente de lavado se añadió a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. La mezcla marrón se añadió a hexanos (12 ml). La mezcla se filtró. El filtrado se concentró con alto vacío para dar 0.2341 g (101.1%) del producto deseado. El exceso de masa se atribuyó al tolueno residual atrapado en el sólido.

RMN ¹H (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 (two 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 (two 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).

RMN ¹⁹F (376 MHz, C₆D₆) δ -116.21(m), -116.30 (t, J = 8.8 Hz).

Preparación de polímeros basados en etileno en un reactor doble

5 Todos los materiales de partida (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho disponible en el mercado con el nombre comercial Isopar E de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. Se suministra hidrógeno en cilindros presurizados como calidad de alta pureza y no se purifica más. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor se presuriza mediante compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente a 5.25 MPa (750 psig). La alimentación del disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza mediante bomba de desplazamiento positivo mecánica a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5.25 MPa (750 psig). Los componentes del catalizador individual se diluyen manualmente por lotes a las concentraciones de los componentes especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5.25 MPa (750 psig). Todos los flujos de alimentación de la reacción se miden con medidores de caudal de masa, controlados independientemente con sistemas informáticos de control de válvula automáticos.

15 El sistema del reactor de polimerización en disolución continuo de acuerdo con la presente invención consiste en dos circuitos cerrados llenos de líquido, no adiabáticos, isotérmicos, en circulación e independientemente controlados, que operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene control independiente de todas las alimentaciones nuevas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalítico. Las alimentaciones combinadas de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno a cada reactor tienen la temperatura controlada independientemente en cualquier punto entre 5°C y 50°C y típicamente 40°C pasando la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación nueva de comonómero a los reactores de polimerización se puede ajustar manualmente para añadir comonómero a una de tres elecciones: el primer reactor, el segundo reactor o el disolvente común y después la división entre ambos reactores proporciona la división de alimentación del disolvente. La alimentación nueva a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos ubicaciones por reactor aproximadamente con volúmenes de reactor iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva típicamente se controla recibiendo cada inyector la mitad del flujo másico de alimentación nueva total. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de inyectores especialmente diseñados y se inyecta cada uno por separado en la misma posición relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación de componente de catalizador principal es controlada por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un objetivo especificado. Los componentes del cocatalizador se alimentan basándose en las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente de catalizador principal. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección nueva (sea alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido del reactor de polimerización en circulación con elementos de mezclamiento estáticos Kenics. El contenido de cada reactor se hace circular continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar la mayor parte del calor de reacción y con la temperatura del lateral refrigerador responsable de mantener el entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación por cada circuito cerrado del reactor se proporciona mediante una bomba de husillo. El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) sale del primer circuito cerrado del reactor y pasa a través de la válvula de control (responsable para el mantenimiento de la presión del primer reactor en el 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 detener la reacción. Además, en este punto se pueden añadir diferentes aditivos tales como antioxidantes. Después la corriente pasa a través de otra serie de elementos mezcladores estáticos Kenics para dispersar uniformemente los desactivadores de catalizador y aditivos.

45 Después de la adición de aditivo, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para la separación del polímero de los otros componentes de la reacción de menor punto de ebullición. La corriente después entra en una separación de dos etapas y sistema de desvolatilización donde se separa el polímero del disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente recirculada se purifica antes de entrar de nuevo en el reactor. El fundido de polímero separado y desvolatilizado se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para peletización bajo agua, se corta en pelets sólidos uniformes, se secan y se transfieren a una tolva. Después se validan las propiedades del polímero.

55 Las porciones de no polímero separadas en la etapa de desvolatilización pasan a través de diferentes piezas del equipo, que separan la mayor parte del etileno que es retirado del sistema a una unidad de destrucción de ventilación (sin embargo, se recircula en unidades de fabricación). La mayor parte del disolvente se recircula de nuevo al reactor después de pasar a través de perlas de purificación. Este disolvente todavía puede tener comonómero sin reaccionar en el mismo, que se enriquece con comonómero nuevo antes de volver a entrar en el reactor. Este enriquecimiento de comonómero es una parte esencial del método de control de la densidad del producto. Este disolvente de recirculación puede tener todavía algo de hidrógeno que después se enriquece con hidrógeno nuevo para lograr el objetivo de peso molecular del polímero. Una cantidad muy pequeña del disolvente sale del sistema como coproducto debido al transporte de disolvente en las corrientes de catalizador y una pequeña cantidad de disolvente que es parte de comonómeros de calidad comercial.

Se dan las condiciones de polimerización en un sistema de reactor doble, como se ha descrito antes, para Comparativo PE-E, Comparativo PE-F, Invención PE-4, e Invención PE-5 en las tablas 2 y 3. Se ensayaron las propiedades para Comparativo PE-E, Comparativo PE-F, Invención PE-4, e invención PE-5 y se dan en la Tabla 2 y 3.

Tabla 2

Medición	Unidades	Comparativo PE-E			Invención PE-4		
		Reactor 1	Reactor 2	Global	Reactor 1	Reactor 2	Global
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
Depurador	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 C ₈ /C ₂	sin unidades	0,2145	0.0728	n/a	0,2145	0.2630	n/a
Alimentación de C ₂	(g/l)	5.00	9.60	n/a	4,94	9.20	n/a
Al / catalizador	sin unidades	25,3	25.7	n/a	25,3	26,0	n/a
Eficacia	10 ⁶ g polímero/g 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/10min	n/a	n/a	1.05	n/a	n/a	1.06
I ₁₀ /I ₂	g/10min	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 unidades	n/a	n/a	2.51	n/a	n/a	2.24
T _M (DSC)	°C	n/a	n/a	83, 122	n/a	n/a	85, 122
T _C (DSC)	°C	n/a	n/a	70, 108	n/a	n/a	74, 108
Ramificaciones de cadena larga (LCB)	LCB / 10000 C	n/a	n/a	0.261	n/a	n/a	0.153
Cantidad de Zr en la resina	ppm (peso)	n/a	n/a	n.d	n/a	n/a	n.d
Cantidad de Hf en la resina	ppm (peso)	n/a	n/a	0.17 ± 0.01	n/a	n/a	0.14 ± 0.01
Cantidad de Al en la resina	ppm (peso)	n/a	n/a	3.8 ± 0.2	n/a	n/a	3.5 ± 0.2

5

Tabla 3

Medición	Unidades	Comparativo PE-F			Invención PE-5		
		Reactor 1	Reactor 2	Global	Reactor 1	Reactor 2	Global
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
Depurador	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 C ₈ /C ₂	sin unidades	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 unidades	25.1	25.1	n/a	25.0	24.8	n/a
Eficacia	10 ⁶ g polímero/g Ti	1.96	3.90	n/a	1.85	6.10	n/a

ES 2 750 524 T3

Densidad	g/cm ³	n/a	n/a	0.9133	n/a	n/a	0.9122
I ₂	g/10min	n/a	n/a	0.92	n/a	n/a	0.95
I ₁₀ /I ₂	g/10min	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 unidades	n/a	n/a	2.88	n/a	n/a	2.25
T _M (DSC)	°C	n/a	n/a	90, 121	n/a	n/a	87, 121
T _C (DSC)	°C	n/a	n/a	79, 105	n/a	n/a	76, 107
Ramificaciones de cadena larga (LCB)	LCB / 10000 C	n/a	n/a	0.314	n/a	n/a	0.168
Cantidad de Zr en la resina	ppm (peso)	n/a	n/a	n.d	n/a	n/a	n.d
Cantidad de Hf en la resina	ppm (peso)	n/a	n/a	0.09 ± 0.01	n/a	n/a	0.05 ± 0.01
Cantidad de Al en la resina	ppm (peso)	n/a	n/a	2.8 ± 0.2	n/a	n/a	2.7 ± 0.2

Preparación de polímeros basados en etileno en un reactor discontinuo de 2 litros

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a 140°C y 190°C. Se usó un reactor Parr de 2 litros en las polimerizaciones. Todas las alimentaciones se pasaron a través de columnas de alúmina y catalizador Q-5™ (disponible en Engelhard Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor. Las disoluciones de procatalizador y activador se manipularon en la caja de manipulación con guantes. A 140°C, un reactor de 2 litros agitado se cargó con 605 g de disolvente de alcanos mezclados y 300 g de comonomero 1-octeno. Mientras el reactor alcanzaba la temperatura de polimerización, se añadieron 10 µmol de MMAO al reactor como depurador para las cantidades en trazas de O₂ y agua. Una vez a la temperatura, el reactor se saturó con etileno a 2 MPa (288 psig). A 190°C, un reactor de 2 litros se cargó con 520 g de disolvente de alcanos mezclados y 300 g de comonomero 1-octeno. Mientras el reactor alcanzaba la temperatura de polimerización, se añadieron 10 µmol de MMAO al reactor como depurador para las cantidades en trazas de O₂ y agua. Una vez a la temperatura, el reactor se saturó con etileno a 2.8 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 en el reactor. Las condiciones de polimerización se mantuvieron durante 10 minutos con etileno añadido a medida que se necesitara. Se eliminó el calor continuamente del recipiente de reacción por un serpentín de refrigeración interior. La disolución resultante se retiró 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 con impedimento estérico (Irganox™ 1010 de Ciba Geigy Corporation) y 133 mg de un estabilizante de fósforo (Irgafos™ 168 de Ciba Geigy Corporation). Entre los experimentos de polimerización, se llevó a cabo un ciclo de lavado en el que se añadieron 850 g de alcanos mezclados al reactor y el reactor se calentó a 160°C. Después el reactor se vació del disolvente calentado inmediatamente antes de empezar el nuevo experimento de polimerización. Los polímeros se recuperaron por secado durante aproximadamente 12 h en un horno de vacío con aumento de la temperatura con un punto de ajuste final de 140°C.

Los ejemplos de reactor discontinuo 1-12 (BRE 1-12) se prepararon de acuerdo con el procedimiento anterior de acuerdo con las condiciones indicadas en las Tablas 4 y 5, y se analizaron las propiedades de BRE 1-12 y estas propiedades se dan en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4

Ejemplo n°.	Temp (°C)	IsoparE (g)	Octeno (g)	Presión (MPa) ((psi))	Catalizador Nombre	Etileno		Rendimiento (g)	Eficacia (g poli/g Metal)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	Octeno % en moles
						(g) Inicial	(g) Añadido						
BRE-1	140	605	300	2.0 (288)	1	44.3	12.1	29.8	8 347 807	121.4	711 453	3.22	1.0
BRE-2	140	605	300	2.0 (288)	5	44.5	2.6	9.2	2 577 175	121.6	1 154 476	2.69	1.1
BRE-3	140	605	300	2.0 (288)	5	44.2	3.4	12	2 689 226	120.5	1 386 068	2.35	0.7
BRE-4	190	520	300	2.8 (400)	5	43.9	7.6	9.7	2 173 791	121.2	213 791	2.14	0.9
BRE-5	190	520	300	2.8 (400)	5	44.5	10.2	11.6	649 896	116.0	448 585	2.90	1.2

Activador:RIBS-2; Depurador: MMAO; Tiempo de experimento = 10 min

Tabla 5

Ejemplo núm.	Temp (°C)	IsoparE (g)	Octeno (g)	Presión (MPa) ((psi))	Procatalizador Nombre	Etileno		Rendimiento (g)	Eficacia (g poli/g Metal)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	Octeno % en moles
						(g) Inicial	(g) Añadido						
BRE-6	140	605	300	2.0 (288)	4	43.2	8.2	19.8	5 546 529	101.9	574 966	2.40	3.5
BRE-7	140	605	300	2.0 (288)	6	43.4	4.1	21.8	1 526 696	101.5	786 264	2.44	2.5
BRE-8	140	605	300	2.0 (288)	6	44.3	12	26.5	1 855 846	102.7	938 948	3.12	2.3
BRE-9	140	605	300	2.0 (288)	6	43.7	4	22.3	1 561 712	103.6	937 825	2.73	2.8
BRE-10	190	520	300	2.8 (400)	6	44.2	14.1	17.9	1 253 572	103.5	309 950	2.90	3.1
BRE-11	190	520	300	2.8 (400)	6	44.1	13.1	18.5	1 295 591	106.8	323 298	2.87	3.1
BRE-12	190	520	300	2.8 (400)	4	43.4	7.7	11.6	3 249 482	99.4	262 854	2.23	3.8

Activador: RIBS-2; Depurador: MMAO; Tiempo de experimento = 10 min

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Densidad

- 5 Las muestras en las que se mide la densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D-1928. Las mediciones se hacen en el plazo de una hora de la compresión de la muestra usando la norma ASTM D- 792, Método B.

Índice de fluidez

El índice de fluidez (I_2) se mide de acuerdo con la norma ASTM-D 1238, Condiciones 190°C/2.16 kg, y se da en gramos eluidos por 10 minutos. El índice de fluidez (I_{10}) se mide de acuerdo con la norma ASTM-D 1238, Condiciones 190°C/10 kg, y se da en gramos eluidos por 10 minutos.

10 Cristalinidad por DSC

- 15 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede usar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero a lo largo de un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, se usa el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un inyector automático para realizar este análisis. Durante el ensayo, se usa un flujo de nitrógeno de purga gaseoso de 50 ml/min. Cada muestra se presiona en fundido en una película fina a aproximadamente 175°C; la muestra fundida después se enfría al aire hasta temperatura ambiente (~25°C). Se extrae una muestra de 3-10 mg, 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se pone en un crisol de aluminio ligero (aprox. 50 mg) y se cierra con tapa con reborde. Después se lleva a cabo el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

- 20 El comportamiento térmico de la muestra se determina por aumento y disminución de 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 mantiene isotérmica durante 3 minutos con el fin de eliminar su historia térmica. Después, la muestra se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. Después la muestra se calienta a 150°C (esta es la rampa del "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de frío se analiza estableciendo puntos finales de la línea base desde el principio de la cristalización hasta -20°C. La curva de calor se analiza estableciendo puntos finales de la línea base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura de cristalización máxima (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para muestras usando la ecuación adecuada, 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 máxima se dan a partir de la curva del segundo calentamiento. La temperatura de cristalización máxima se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Barrido de frecuencia por espectroscopía dinámica-mecánica (DMS)

- 35 Se llevó a cabo la reología del fundido, barridos de frecuencia a temperatura constante, usando un reómetro TA Instruments Advanced Rheometric Expansion System (ARES) equipado con placas paralelas de 25 mm bajo un purgado con nitrógeno. Los barridos de frecuencia se llevaron a cabo a 190°C para todas las muestras con una separación de 2.0 mm a una tensión constante de 10%. El intervalo de frecuencia era de 0.1 a 100 radianes/segundo. Se analizó la respuesta a la tensión en términos de amplitud y fase, a partir de los cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), y viscosidad dinámica del fundido (η^*).

Cromatografía de permeabilidad en geles (GPC)

- 40 Se ensayaron las propiedades de los interpolímeros de etileno/alfa-olefina por GPC, de acuerdo con el siguiente procedimiento. El sistema de GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura a 150°C Waters (Milford, MA) (otros instrumentos de GPC de alta temperatura adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial incorporado (RI). Detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detector de dispersión de la luz de láser de 2 ángulos de Precision Detectors (Amherst, MA) Modelo 2040, y un viscosímetro de disolución capilar-4 150R de Viscotek (Houston, TX). Un GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina a veces "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo en general se refiere al GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. La recogida de datos se hace usando el software Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación del disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas de 30 cm de largo 13 μ m (micrómetros) Shodex HT803 o cuatro columnas de 30 cm de Polymer Labs de empaquetamiento de tamaños de poros mixto de 20 μ m (micrómetros) (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento de carrusel de muestras funciona a 140°C y el compartimento de la columna funciona a 150°C. Las muestras se preparan en 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 columnas de GPC se calibra antes de llevar a cabo los ejemplos mediante el experimento de veintidós patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (M_w) de los patrones está en el intervalo de 580 a 8 400 000 gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla de patrones tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se adquieren en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan con 0.025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores de 1 000 000 gramos por mol y 0.05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1 000 000 gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechas se experimentan primero y en el orden de disminución del componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convierten en M_w de polietileno usando los valores de k y a (denominados a veces α) de Mark-Houwink mencionados más adelante para el poliestireno y polietileno. Véase la sección de ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con la 3D-GPC, también se obtienen el peso molecular medio ponderado absoluto (" $M_{w, Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca independientemente de los patrones de polietileno estrechos adecuados usando las mismas condiciones mencionadas previamente. Estos patrones de polietileno lineal estrechos se pueden obtener en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido; Componentes N° PL2650-0101 y PL2650-0102).

Este enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de detectores múltiples se lleva a cabo de una forma consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), que optimiza los resultados de log de triple detector (M_w y viscosidad intrínseca) del poliestireno ancho Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente respecto a los resultados de calibración de la columna de patrón estrecho de la curva de calibración de los patrones de poliestireno estrechos. Los datos de peso molecular, que explican la determinación de la compensación de volumen del detector, se obtienen de una forma consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada total usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masa y la constante del detector de masa obtenida a partir de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de la luz obtenida de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0.104. En general, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de la luz se deberían determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50 000 daltons. La calibración del viscosímetro se puede llevar a cabo usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como Materiales de Referencia Estándar (SRM) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se supone que son suficientemente bajas para eliminar el abordar los efectos del 2° coeficiente virial (efectos de la concentración en el peso molecular).

40 g' por 3D-GPC

El índice (g') para el polímero de muestra se determina primero por calibración de los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración descritos en el método de cromatografía de permeabilidad en geles, véase antes con polietileno homopolímero SRM 1475a (o una referencia equivalente). Las compensaciones de los detectores de dispersión de luz y viscosímetro se determinan con respecto al detector de concentración como se describe en la calibración. Se restan las líneas base de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración, y después se establecen ventanas de integración asegurándose de integrar todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable del cromatograma de índice de refracción. Se usa un polietileno homopolímero lineal para establecer una recta de referencia lineal de Mark-Houwink (MH) inyectando una referencia de polietileno de peso molecular ancho tal como el patrón SRM1475a, calculando el fichero de datos, y registrando la viscosidad intrínseca (IV) y el peso molecular (M_w), cada uno obtenido de los detectores de dispersión de luz y viscosidad respectivamente y la concentración determinada a partir de la constante de masa del detector RI para cada corte cromatográfico. Para el análisis de las muestras se repite el procedimiento para cada corte cromatográfico para obtener una recta de Mark-Houwink de la muestra. Obsérvese que para algunas muestras puede ser necesario extrapolar los pesos moleculares más bajos, la viscosidad intrínseca y los datos de peso molecular de modo que el peso molecular y la viscosidad intrínseca medidos se aproximen de forma asintótica a una curva de calibración de GPC de homopolímero lineal. Para este fin, muchas muestras de polímero basadas en etileno altamente ramificado requieren que la recta de referencia lineal sea desplazada ligeramente para tener en cuenta la contribución de ramificaciones de cadena corta antes de proceder al cálculo del índice de ramificaciones de cadena larga (g').

60 Se calcula una g prima (g'_i) para cada corte cromatográfico de muestra ramificada (i) y se mide el peso molecular (M_i) de acuerdo con la ecuación 2, como se muestra en la Figura 2, donde el cálculo usa la $IV_{\text{referencia lineal},j}$ al peso

5 molecular equivalente, M_j , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, el corte de la muestra de IV (i) y el corte de la referencia de IV (j) tienen el mismo peso molecular ($M_i = M_j$). Por simplicidad, los cortes de $IV_{\text{referencia lineal},j}$ se calculan a partir de un ajuste polinomial de quinto orden de la gráfica de Mark-Houwink de referencia. La relación de IV, o g' , solo se obtiene a pesos moleculares mayores de 3 500 debido a las limitaciones de la relación señal a ruido en los datos de dispersión de luz. El número de ramificaciones a lo largo del polímero de muestra (B_n) en cada corte de datos (i) se puede determinar usando la Ecuación 3, como se muestra en la Figura 3, suponiendo un factor de protección de viscosidad ϵ de 0.75.

Finalmente, la cantidad de LCBf por 1000 carbonos promedio en el polímero a lo largo de los cortes (i) se puede determinar 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 se pueden usar para medir las constantes de Mark-Houwink, K y α , independientemente para cada uno de los dos tipos de polímero, poliestireno y polietileno. Estos se pueden usar para refinar los pesos moleculares equivalentes de polietileno de Williams y Ward en la aplicación de los siguientes métodos.

15 El índice de ramificación gpcBR se determina primero calibrando los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración como se ha descrito previamente. Después se restan las líneas base de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. Después se establecen las ventanas de integración para asegurar la integración de todo del 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 a partir del cromatograma de índice de refracción. Después se usan los patrones de polietileno lineal para establecer las constantes de Mark-Houwink del polietileno y poliestireno, como se ha descrito previamente. Tras obtener las constantes, los dos valores se usan para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineales ("cc") para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno en 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 robusto para la caracterización de ramificaciones 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 de 3D-GPC corte a corte usados tradicionalmente en la determinación de los valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificaciones en favor de áreas enteras de detector de polímero y productos escalares de áreas. A partir de los datos de 3D-GPC, se puede obtener el M_w aparente de la muestra mediante el detector de dispersión de luz (LS) usando el método de área del pico. El método evita la relación de corte a corte de la señal del detector de dispersión de luz frente a la señal del detector de concentración, como se requiere 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 total de muestra, es mucho menos sensible a la variación producida por el ruido del detector y configuraciones de GPC en la línea base y límites de integración. Lo que es más importante, el cálculo del área del pico no se ve afectado por las compensaciones del volumen del detector. De manera similar, la viscosidad intrínseca (IV) de la muestra de alta precisión se obtiene por el método del área mostrado en la Ecuación 8, como se muestra en la Figura 8, donde DP_i representa la señal de presión diferencial controlada directamente por el viscosímetro en línea.

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

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

50 La Ecuación 11, como se muestra en la Figura 11, se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR, donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca a partir de la calibración convencional, M_w es el peso molecular medio ponderado medido, y $M_{w,cc}$ es el peso molecular medio ponderado de la calibración convencional. El M_w por dispersión de luz (LS) usando la Ecuación 7, como se muestra en la Figura 7, se denomina habitualmente el 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 calibración de peso molecular por GPC convencional se denomina a menudo M_w de la cadena de polímero. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente como se ha descrito previamente y la concentración (C_i) derivada de la respuesta del detector de masa. Los valores sin subíndices son valores medidos basados en el detector de masas, LALLS, y 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 el polietileno, y 0.722 y -3.993 para el poliestireno, respectivamente.

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

5 La interpretación de gpcBR es sencilla. Para polímeros lineales, el gpcBR calculado a partir de la Ecuación 11, como se muestra en la Figura 11, será cercano a cero puesto que los valores medidos por LS y viscosimetría estarán próximos al patrón de calibración convencional. Para polímeros ramificados, el gpcBR será mayor que cero, en especial con niveles altos de LCB, debido a que el M_w del polímero medido será más alto que el $M_{w,cc}$ calculado, y la IV_{cc} calculada será mayor que la viscosidad intrínseca del polímero medida (IV). De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio fraccionario de IV debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0.5 o 2.0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV a nivel de 50% y 200%, respectivamente, frente a la molécula de polímero lineal de peso equivalente.

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

Método CEF

20 Se lleva a cabo el análisis de distribución de comonomero con el fraccionamiento por elución y cristalización (CEF, por sus siglas en inglés *Crystallization Elution Fractionation*) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al, *Macromol. Symp.* 257, 71-79 (2007)). Se usa como disolvente orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). La preparación de la muestra se hace con un inyector automático a 160°C durante 2 horas con agitación a 4 mg/ml (salvo que se especifique de otra forma). El volumen de inyección es 300 μ l. El perfil de temperatura del CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, el equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es 0.052 ml/min. El caudal durante la elución es 0.50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

30 La columna de CEF está empaquetada por la Dow Chemical Company con perlas de vidrio de 125 μ m \pm 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubo de acero inoxidable de 0.32 cm (1/8 pulgadas). Las perlas de vidrio se lavan con ácido mediante MO-SCI Specialty con petición de la Dow Chemical Company. El volumen de columna es 2.06 ml. La calibración de la temperatura de la columna se lleva a cabo usando una mezcla de Material de Referencia Estándar de NIST de polietileno lineal 1475a (1.0 mg/ml) y eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de modo que el polietileno lineal de NIST 1475a tenga una temperatura máxima a 101.0°C, y el eicosano tenga una temperatura máxima de 30.0°C. La resolución de la columna de CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal de NIST 1475a (1.0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, puro, \geq 97.0%, 1 mg/ml). Se consigue una separación de la línea base del hexacontano y el polietileno de NIST 1475a. El área del hexacontano (de 35.0 a 67.0°C) al área de NIST 1475a de 67.0 a 110.0°C es de 50 a 50, la cantidad de fracción soluble inferior a 35.0°C es $<$ 1.8% en peso. La resolución de la columna se define en la Ecuación 12, como se muestra en la Figura 12, donde la resolución de la columna es 6.0.

Método de CDC

45 La constante de distribución de comonomero (CDC) se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF. La CDC se define como el índice de distribución de comonomero dividido entre el factor de forma de distribución de comonomero multiplicado por 100 como se muestra en la Ecuación 13, Figura 13. El índice de distribución de comonomero representa la fracción en peso total de cadenas de polímero con el contenido de comonomero en el intervalo de 0.5 del contenido de comonomero mediano (C_{mediano}) y 1.5 del C_{mediano} de 35.0 a 119.0°C. El factor de forma de distribución de comonomero se define como una relación de la anchura a mitad del perfil de distribución de comonomero dividido entre la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero de la temperatura máxima (T_p).

50 La CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF y la CDC se define como el índice de distribución de comonomero dividido entre el factor de forma de la distribución de comonomero multiplicado por 100, como se muestra en la Ecuación 13, Figura 13, y en donde el índice de distribución de comonomero representa la fracción en peso total de cadenas de polímero con el contenido de comonomero en el intervalo de 0.5 del contenido de comonomero mediano (C_{mediano}) y 1.5 del C_{mediano} de 35.0 a 119.0°C, y en donde la el factor de forma de la distribución de comonomero se define como una relación de la anchura a mitad del perfil de distribución de comonomero dividido entre la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero de la temperatura máxima (T_p).

La CDC se calcula de acuerdo con las siguientes etapas:

(A) Se obtiene una fracción en peso a cada temperatura (T) ($w_T(T)$) de 35.0°C a 119.0°C con un aumento de paso de

temperatura de 0.200°C del CEF según la Ecuación 14, como se muestra en la Figura 14;

(B) Se calcula la temperatura mediana ($T_{mediana}$) a la fracción de peso acumulada de 0.500, según la Ecuación 15, como se muestra en la Figura 15;

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

10 (D) Se construye una curva de calibración de contenido de comonomero usando una serie de materiales de referencia con cantidad conocida de contenido de comonomero, es decir, se analizan once materiales de referencia con distribución de comonomero estrecha (distribución de comonomero monomodal en CEF de 35.0 a 119.0°C) con M_w medio ponderado de 35 000 a 115 000 (medido por GPC convencional) con un contenido de comonomero en el intervalo de 0.0% en moles a 7.0% en moles con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales de CEF;

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

(F) Se calcula el índice de distribución de comonomero a partir de la fracción en peso total con un contenido de comonomero en el intervalo de $0.5 \cdot C_{mediano}$ a $1.5 \cdot C_{mediano}$, y su $T_{mediana}$ es mayor que 98.0°C, el índice de distribución de comonomero se define como 0.95;

20 (G) Se obtiene la altura del pico máxima del perfil de distribución de comonomero de CEF buscando en cada punto de dato el pico más alto de 35.0°C a 119.0°C (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico de menor temperatura); la anchura a mitad de altura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura delantera y la temperatura trasera a la mitad de la altura del pico máximo, la temperatura delantera a la mitad del pico máximo se busca hacia adelante desde 35.0°C, mientras que la temperatura trasera a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde 119.0°C, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas del pico es igual o mayor que 1.1 veces la suma de la anchura a mitad de cada pico, la anchura a mitad de altura de la composición de polímero basada en etileno de la invención se calcula como la media aritmética de la anchura a mitad de cada pico; y

(H) Se calcula la desviación estándar de la temperatura ($DesvEst$) de acuerdo con la Ecuación 17, como se muestra en la Figura 17.

30 Método de viscosidad a cizalladura cero por fluencia

35 Las viscosidades a cizalladura cero se obtienen por ensayos de fluencia que se llevan a cabo en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) que usan placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se ajusta a la temperatura de ensayo durante 30 minutos antes de poner a cero los dispositivos. A la temperatura de ensayo se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que alcance el equilibrio durante 5 minutos. Después la placa superior se baja a 50 μm por encima de la separación de ensayo deseada (1.5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja a la separación deseada. Las mediciones se hacen bajo purga de nitrógeno con un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia por defecto se ajusta para 2 horas.

40 Se aplica una tensión de cizalladura baja constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizalladura en el estado estacionario es suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de cizalladura en el estado estacionario resultantes son del orden de 10^{-3} s^{-1} para las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina considerando una regresión lineal para todos los datos en el último 10% de ventana de tiempo de la gráfica de $\log(J(t))$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es la deformación por fluencia lenta y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0.97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple el criterio en 30 minutos. La velocidad de cizalladura en el estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10% de ventana de tiempo de la gráfica frente al t , donde ϵ es la tensión. La viscosidad a cizalladura cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la velocidad de cizalladura en el estado estacionario.

50 Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se lleva a cabo un ensayo de cizalladura oscilatoria de amplitud pequeña antes y después del ensayo de fluencia en la misma muestra de 0.1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad compleja de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0.1 rad/s es mayor de 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia y se descarta el resultado.

55

Relación de viscosidades a cizalladura cero

La relación de viscosidades a cizalladura cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad a cizalladura cero (ZSV) del polímero de la invención a la ZSV de un material de polietileno lineal al peso molecular medio ponderado equivalente (M_{w-gpc}) como se muestra en la Ecuación 18, como se muestra en la Figura 18.

- 5 El valor η_0 (en Pa.s) se obtiene del ensayo de fluencia a 190°C por el método descrito antes. Se sabe que la ZSV del polietileno lineal η_{0L} depende de la ley de potencia en su M_w cuando el M_w es superior al peso molecular crítico M_c . Se describe un ejemplo de dicha relación en Karjala et al. (Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66^a, 887-891) como se muestra en la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, para calcular los valores de ZSVR. En relación con la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, el valor de M_{w-gpc} (g/mol) se determina usando el método de GPC como se define inmediatamente a continuación.

Determinación M_{w-gpc}

- 15 Para obtener los valores de M_{w-gpc} , el sistema cromatográfico consiste en un modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimentos de la columna y el carrusel funcionan a 140°C. Se usan tres columnas de 10 μ m Mixed-B de Polymer Laboratories con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan en una concentración de 0.1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon por agitación ligeramente durante 4 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1.0 ml/min. La calibración del conjunto de columnas de GPC se lleva a cabo con veintidós patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha adquiridos en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 20, como se muestra en la Figura 20.

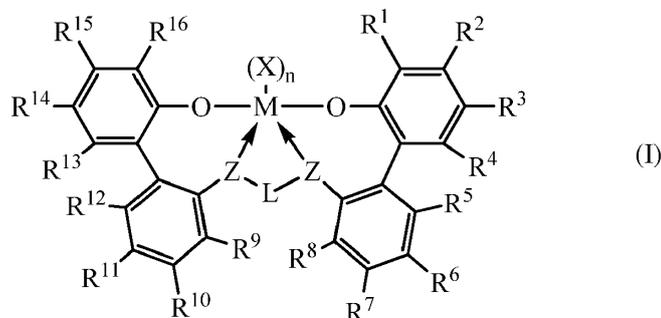
- 25 En relación con la Ecuación 20, como se muestra en la figura 20, M es el peso molecular, A tiene un valor de 0.4316 y B es igual a 1.0. Se determina un polinomio de tercer orden para construir la calibración de pesos moleculares logarítmica en función del volumen de elución. Se llevan a cabo cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0. La precisión del peso molecular medio ponderado M_w es excelente a < 2.6 %.

- 30 Caracterización del polímero. Las temperaturas de fusión (T_m) y transición vítrea (T_g) de los polímeros se midieron por calorimetría diferencial de barrido (Q2000 DSC, TA Instruments, Inc.). Las muestras primero se calentaron de temperatura ambiente a 200°C usando la característica "Cambiar a" ("Jump to"). Después de mantenerlas a esta temperatura durante 4 min, las muestras se enfriaron a -90°C a 10°C/min, se mantuvieron durante 4 min, y después se calentaron de nuevo a 200°C. La información de distribución de pesos moleculares (M_w , M_n) se determinó mediante el análisis en un cromatógrafo de permeabilidad en geles de alta temperatura de dilución asistida por robótica construido por Dow personalizado (RAD-GPC). 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 agitaban. Después se diluyeron a 1 mg/ml inmediatamente antes de inyectar una parte alícuota de 400 μ l de la muestra. El GPC usaba dos (2) columnas de gel PL de 10 μ m MIXED-B de Polymer Labs (300 mm x 10 mm) con un caudal de 2.0 ml/minuto a 150°C. La detección de la muestra se llevó a cabo usando un detector de PolyChar IR4 en modo concentración. Se usó una calibración convencional de patrones de poliestireno (PS) estrecho, con unidades aparentes ajustadas a homopolietileno (PE) usando los coeficientes de Mark-Houwink para PS y PE en TCB a esta temperatura. Para determinar la incorporación de 1-octeno, las muestras de polímero se disuelven en una concentración de 30 mg/ml en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C durante 1 h mientras se agita. Se depositó una parte alícuota de 100 μ l de cada disolución de polímero/TCB en celdas individuales en una pastilla de silicio personalizada a 160°C en atmósfera inerte de nitrógeno. La pastilla se mantuvo a 160°C durante 45 minutos, y después se sacó del calor y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después se analizó la pastilla usando un espectrómetro de infrarrojo 670 FT-IR ESP de Nicolet Nexus. El % en moles de 1-octeno dentro de cada muestra se determinó considerando la relación del área de CH_3 (números de onda 1382.7-1373.5) al área de CH_2 (números de ondas 1525-1400) y normalizando respecto a una curva patrón generada por análisis de RMN de patrones de polímero de etileno-co-1-octeno.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización de etileno que comprende polimerizar etileno y octeno en presencia de uno o más primeros sistemas catalíticos y opcionalmente uno o más segundos sistemas catalíticos en un sistema de reactor doble o un sistema de reactor múltiple, en donde el primer sistema catalítico comprende;

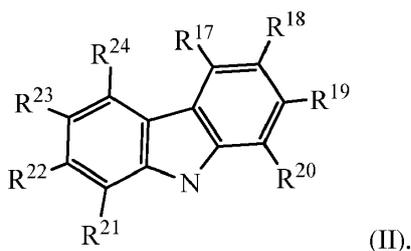
- 5 (a) uno o más procatalizadores que comprenden un complejo de metal-ligando de fórmula (I):



en donde:

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

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



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

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

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

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

cuando R⁹ es H, entonces R⁸ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂,

$N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$ o átomo de halógeno; y/u

5 opcionalmente dos o más grupos R (por ejemplo, de R^{9-15} , R^{9-13} , R^{9-12} , R^{2-8} , R^{4-8} , R^{5-8}) se pueden combinar entre sí en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo 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 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$, hidrocarbilo, y heterohidrocarbilo independientemente no está sustituido o está sustituido con uno o más sustituyentes R^S ;

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

15 (b) uno o más cocatalizadores; en donde la relación del número total de moles del uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles del uno o más cocatalizadores es de 1:10 000 a 100:1; de modo que se produce un copolímero de etileno/octeno que comprende de 0.5 a 3 por ciento en moles de unidades derivadas del octeno, y de 97 a 99.5 por ciento en moles de unidades derivadas del etileno.

2. El procedimiento de polimerización de etileno según la reivindicación 1, en donde Z es O.

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

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

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura máx. de NIST 1465a} - \text{Temperatura máx. de hexacontano}}{\text{Anchura a mitad de altura de NIST 1475a} + \text{Anchura a mitad de altura de hexacontano}}$$

Ecuación 12

Fig. 12

$$CDC = \frac{\text{Índice de distribución de comonómero}}{\text{Factor de forma de distribución de comonómero}} = \frac{\text{Índice de distribución de comonómero}}{\text{Anchura a mitad/DesvEst}} * 100$$

Ecuación 13

Fig. 13

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

Ecuación 14

Fig. 14

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

Ecuación 15

Fig. 15

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

$$R^2 = 0.997$$

Ecuación 16

Fig. 16

$$\text{DesvEst} = \sqrt{\sum_{35.0}^{119.0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

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