

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 005**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2015 PCT/US2015/041664**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16014749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2015 E 15745705 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3172250**

54 Título: **Catalizadores de bis-bifenilfenoxi para la polimerización de polímeros basados en etileno de bajo peso molecular**

30 Prioridad:

24.07.2014 US 201462028637 P

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

24.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EWART, SEAN W.;
KEATON, RICHARD J.;
KLOSIN, JERZY y
FIGUEROA, RUTH**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 769 005 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

Catalizadores de bis-bifenilfenoxi para la polimerización de polímeros basados en etileno de bajo peso molecular

Referencia a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. No. 62/028637, presentada el 24 de Julio de 2014.

Antecedentes

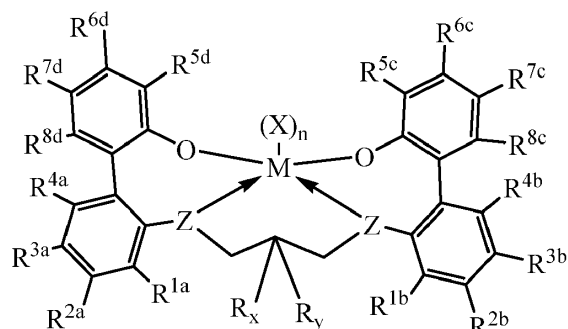
El documento US 2013/079483 se refiere a fibras y membranas de polietileno de alto peso molecular, su producción y uso. El documento US 2014/121342 se refiere generalmente a un método para preparar polietileno de peso molecular muy alto o ultra alto. El documento WO 2014/105411 se refiere a procatalizadores y sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas, a polímeros a base de olefinas polimerizados con los mismos, a artículos hechos a partir de tales polímeros y a procesos para producir los mismos.

Los polímeros a base de etileno de bajo peso molecular se usan en formulaciones para fabricar adhesivos termofusibles y otros tipos de adhesivos. Muchos de tales polímeros se producen con un sistema de catalizador de tipo de geometría restringida a bajas temperaturas (<135 °C). Es deseable encontrar nuevas polimerizaciones y sistemas catalíticos capaces de fabricar estos polímeros de bajo peso molecular a temperaturas elevadas, para permitir un mayor rendimiento del reactor, una menor entrada de calor para la desvolatilización del disolvente y una menor formación de incrustaciones en el reactor. Con tales sistemas catalizadores y polimerizaciones a alta temperatura, es deseable usar niveles equivalentes o inferiores de hidrógeno, en comparación con los sistemas catalizadores de geometría restringida actuales, para reducir o evitar que se produzca la salida de gas en el reactor, en la alimentación de reactor o los calentadores posteriores al reactor.

En las siguientes referencias se describen algunos sistemas de polimerizaciones y catalizadores convencionales: los documentos de patente WO 2007/136494, US 2011/0282018, US 6,869,904, US 7,060,848, US 6806326, US 5453410 y US 5189192. Sin embargo, la polimerización de etileno y la polimerización de etileno con una o más alfa-olefinas, por catalizadores de metales de transición de la técnica, generalmente se sabe que producen homopolímeros y copolímeros de peso molecular relativamente alto, a altas temperaturas de polimerización y bajos niveles de hidrógeno. Con frecuencia, tales polímeros y copolímeros presentan pesos moleculares (por ejemplo, Mw) mayores que 100.000 g/mol, y en algunas realizaciones mayores que 500.000 g/mol. A estos niveles de peso molecular, el comportamiento reológico del polímero es indeseable, porque los polímeros no fluyen como se desea, y pueden cristalizarse de la disolución de polimerización. Como se ha discutido, sigue existiendo la necesidad de nuevas polimerizaciones y sistemas catalíticos, capaces de producir homopolímeros y copolímeros de bajo peso molecular a temperaturas elevadas y bajos niveles de hidrógeno. Esta necesidad ha sido satisfecha por la siguiente invención.

Sumario de la invención

El primer aspecto de la invención proporciona un proceso para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho proceso polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonomero, en presencia de al menos un complejo molecular de metal de transición seleccionado de la Fórmula 1:



(Fórmula 1)

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

X y n se seleccionan de modo que el complejo metal-ligando sea neutro;

cada resto Z es, independientemente, -O-, -S-, -N[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)], o -P[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)];

R_x se selecciona de los siguientes: un hidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o sin sustituir; un heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o sin sustituir: -Si(R^C)₃, -OSi(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -OCF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un halógeno o un hidrógeno; y en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir, o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido

o sin sustituir;

5 R_y se selecciona de lo siguiente: un hidrocarbilo($C_{1-C_{40}}$) sustituido o sin sustituir; un heterohidrocarbilo($C_{1-C_{40}}$) sustituido o sin sustituir; $-Si(R^C)_3$, $-OSi(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^C)_2$, $-N(R^C)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $-OCF_3$, $-S(O)R^C$, $-S(O)_2R^C$, $-N=C(R^C)_2$, $-OC(O)R^C$, $-C(O)OR^C$, $-N(R)C(O)R^C$, $-C(O)N(R^C)_2$, un halógeno o un hidrógeno; y en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo($C_{1-C_{30}}$) sustituido o sin sustituir, o un heterohidrocarbilo($C_{1-C_{30}}$) sustituido o sin sustituir; y

en donde, cuando R_x es hidrógeno, R_y no es hidrógeno, y cuando R_y es hidrógeno, R_x no es hidrógeno; y

en donde R_x y R_y pueden formar opcionalmente una estructura de anillo; y

10 en donde R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} , R^{4a} , R^{1b} , R^{2b} , R^{3b} , R^{4b} , R^{6c} , R^{7c} , R^{8c} , R^{6d} , R^{7d} y R^{8d} cada uno, independientemente, se selecciona de los siguientes: un hidrocarbilo($C_{1-C_{40}}$) sustituido o sin sustituir, un heterohidrocarbilo($C_{1-C_{40}}$) sustituido o sin sustituir, $-Si(R^C)_3$, $-OSi(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^C)_2$, $-N(R^C)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $-OCF_3$, $-S(O)R^C$, $-S(O)_2R^C$, $-N=C(R^C)_2$, $-OC(O)R^C$, $-C(O)OR^C$, $-N(R)C(O)R^C$, $-C(O)N(R^C)_2$, un halógeno o un hidrógeno; y en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo($C_{1-C_{30}}$) sustituido o sin sustituir, o un heterohidrocarbilo($C_{1-C_{30}}$) sustituido o sin sustituir; y

15 en donde, para la Fórmula 1, uno o más átomos de hidrógeno pueden estar opcionalmente sustituidos con deuterio, y

en donde, para la Fórmula 1, dos o más de R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} , R^{4a} , R^{1b} , R^{2b} , R^{3b} , R^{4b} , R^{6c} , R^{7c} , R^{8c} , R^{6d} , R^{7d} y R^{8d} opcionalmente puede formar una o más estructuras de anillo;

en donde n es 2, y cada X es independientemente un alquilo;

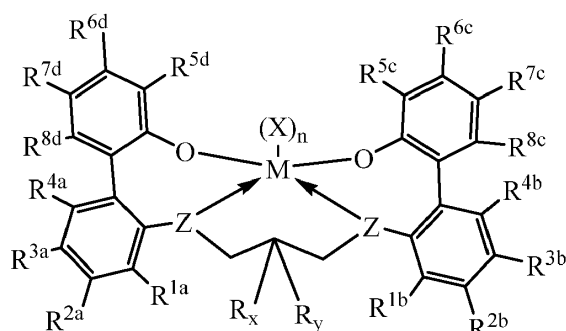
20 en donde R^{5c} y R^{5d} cada uno se selecciona independientemente de los siguientes: 1,2,3,4-tetrahidronaftilo; antraceno; 1,2,3,4-tetrahidroantraceno; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno; fenantreno; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno; 2,6-dimetilfenilo; 2,6-diisopropilfenilo; 3,5-di(terc-butil)fenilo; 3,5-difenilfenilo; 1-naftilo; 2-metil-1-naftilo; 2-naftilo; 1,2,3,4-tetrahidronaft-5-ilo; 1,2,3,4-tetrahidronaft-6-ilo; antraceno-9-ilo; 1,2,3,4-tetrahidro-antraceno-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno-9-ilo; indolilo; indolinilo; quinolinilo; 1,2,3,4-tetrahidroquinolinilo; isoquinolinilo; 1,2,3,4-tetrahidro-isoquinolinilo; carbazolilo; 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolilo; 25 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrocarbazolilo; 3,6-di(terc-butil)-carbazol-9-ilo; 3,6-di(terc-octil)-carbazol-9-ilo; 3,6-difenilcarbazol-9-ilo; 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-ilo; 2,7-di(terc-butil)-carbazol-9-ilo; 2,7-di(terc-octil)-carbazol-9-ilo; 2,7-difenilcarbazol-9-ilo; o 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-ilo.

30 En otro aspecto, la invención también proporciona un polímero a base de etileno formado a partir del proceso como se describe en la presente memoria. En otro aspecto, la invención también proporciona una composición que comprende el polímero a base de etileno como se describe en la presente memoria.

Descripción detallada de las realizaciones

35 Se ha descubierto un grupo de nuevos complejos de metales de transición basados en bis-bifenil-fenoxi, que pueden operar a altas temperaturas de polimerización (por ejemplo, ≥ 170 °C) y bajos niveles de hidrógeno, para la producción de polímeros a base de etileno de bajo peso molecular, con viscosidades en estado fundido ≤ 50.000 cP (a 177 °C). Preferiblemente, tales polímeros también tienen bajas densidades ($\leq 0,90$ g/cc). Mediante la adición de un solo grupo alquilo al carbono central de un catalizador de bis-bifenil-fenoxi basado en un metal de transición con enlace tipo puente C3, el peso molecular del producto polimérico puede disminuir drásticamente, sin disminuir la capacidad de incorporación de comonomero o el rendimiento a alta temperatura. El proceso inventivo sorprendentemente ofrece la ventaja de reducir en gran medida el peso molecular de un polímero a base de etileno dado, sin modificar significativamente la naturaleza de la homopolimerización o copolimerización. Esta reducción de peso molecular, a su vez, puede ofrecer un aumento significativo en el comportamiento del flujo, lo que en consecuencia puede aumentar el número y los tipos de aplicaciones para el uso de estos productos.

45 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un proceso para formar un polímero a base de etileno, dicho proceso comprende polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonomero, en presencia de al menos un complejo de metal de transición molecular seleccionado de Fórmula 1:



(Fórmula 1)

en donde la Fórmula 1, M, n, cada X, cada Z, R_x , R_y y R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} , R^{4a} , R^{1b} , R^{2b} , R^{3b} , R^{4b} , R^{5c} , R^{6c} , R^{7c} , R^{8c} , R^{5d} , R^{6d} , R^{7d} y R^{8d} son como se describen anteriormente.

También se proporciona un complejo de metal de transición de Fórmula 1, como se ha descrito anteriormente.

- 5 Un proceso inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en este documento.

El complejo molecular de metal de transición de Fórmula 1 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en este documento.

Las siguientes realizaciones se aplican a los procesos inventivos y complejos de metales de transición descritos anteriormente.

- 10 Como se usa en este documento, $R^{1a} = R^{1a}$, $R^{1b} = R^{1b}$, $R^{5c} = R^{5c}$, $R^{5d} = R^{5d}$, y así sucesivamente. Como se usa en este documento, $R_x = R_x$ y $R_y = R_y$.

En una realización, al menos uno de R^{3a} o R^{3b} es un halógeno, y además ambos R^{3a} y R^{3b} son cada uno independientemente un halógeno, y además flúor, cloro o yodo.

- 15 En una realización, al menos uno de R^{3a} o R^{3b} es hidrógeno o un alquilo(C_1 - C_{10}), y además hidrógeno o un alquilo(C_1 - C_5).

En una realización, al menos uno de R^{3a} o R^{3b} es hidrógeno

En una realización, R_x o R_y es hidrógeno, y el otro es un hidrocarbilo(C_1 - C_{40}), sustituido o sin sustituir, y adicionalmente un hidrocarbilo(C_1 - C_{40}) sin sustituir.

- 20 En una realización, R_x o R_y es hidrógeno, y el otro es un hidrocarbilo(C_1 - C_{20}) sin sustituir y adicionalmente un hidrocarbilo(C_1 - C_{10}) sin sustituir.

En una realización, cada Z es -O-.

n es 2, y cada X es independientemente un alquilo. En una realización adicional, cada X es independientemente un alquilo(C_1 - C_7), adicionalmente un alquilo(C_1 - C_5), adicionalmente un alquilo(C_1 - C_3), y adicionalmente cada X es metilo.

- 25 R^{5c} y R^{5d} cada uno se selecciona independientemente de los siguientes: 1,2,3,4-tetrahidronaftilo; antraceno; 1,2,3,4-tetrahidroantraceno; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno; fenantreno; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno; 2,6-dimetilfenilo; 2,6-diisopropilfenilo; 3,5-di(terc-butil)fenilo; 3,5-difenilfenilo; 1-naftilo; 2-metil-1-naftilo; 2-naftilo; 1,2,3,4-tetrahidronaft-5-ilo; 1,2,3,4-tetrahidronaft-6-ilo; antraceno-9-ilo; 1,2,3,4-tetrahidro-antraceno-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno-9-ilo; indolilo; indolinilo; quinolinilo; 1,2,3,4-tetrahidroquinolinilo; isoquinolinilo; 1,2,3,4-tetrahidro-isoquinolinilo; carbazolilo; 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolilo; 30 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrocarbazolilo; 3,6-di(terc-butil)-carbazol-9-ilo; 3,6-di(terc-octil)-carbazol-9-ilo; 3,6-difenilcarbazol-9-ilo; 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-ilo; 2,7-di(terc-butil)-carbazol-9-ilo; 2,7-di(terc-octil)-carbazol-9-ilo; 2,7-difenilcarbazol-9-ilo; o 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-ilo.

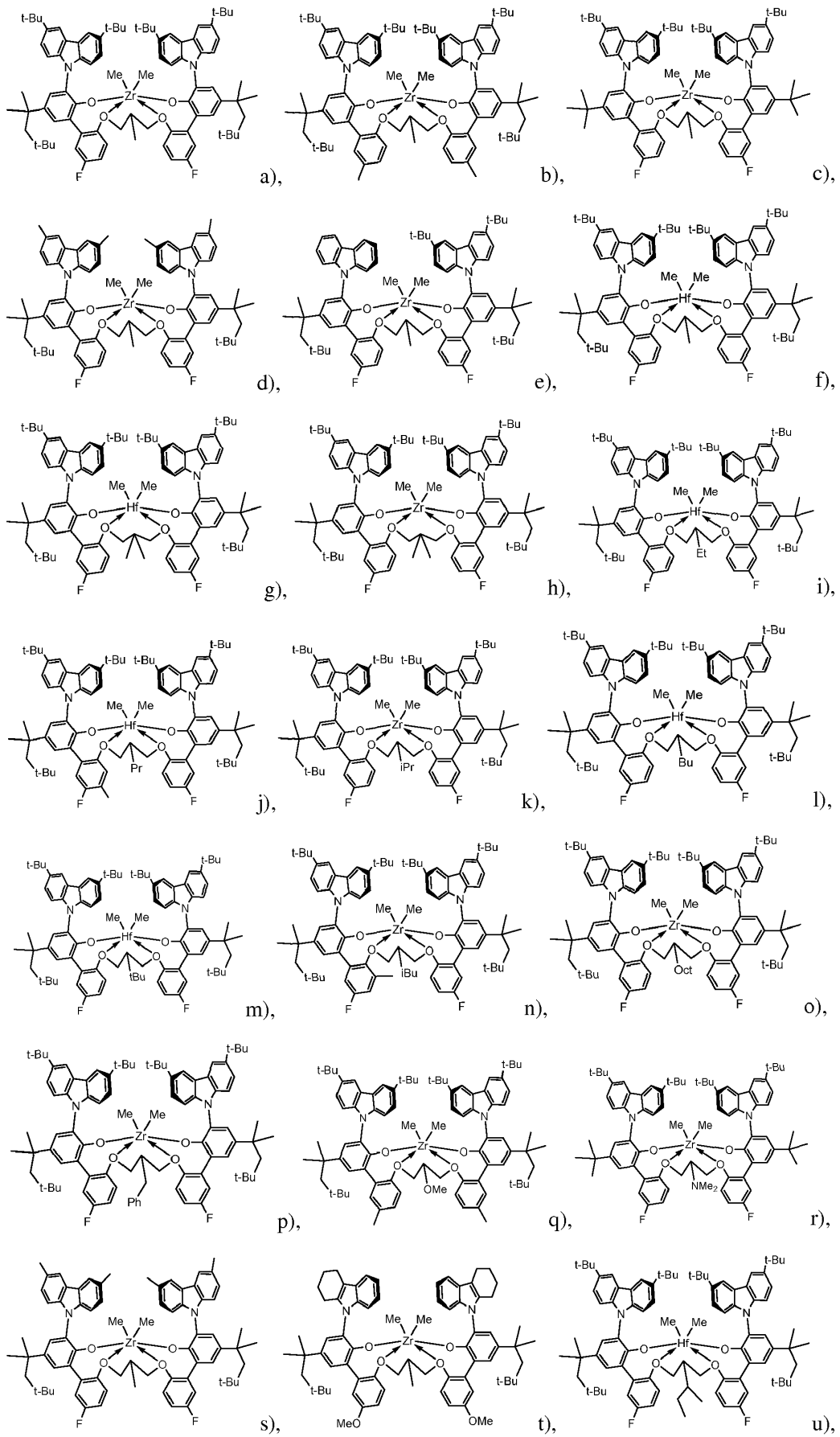
En una realización, R^{7c} y R^{7d} son cada uno independientemente un alquilo, adicionalmente un alquilo(C_1 - C_{20}) y adicionalmente un alquilo(C_1 - C_{10}).

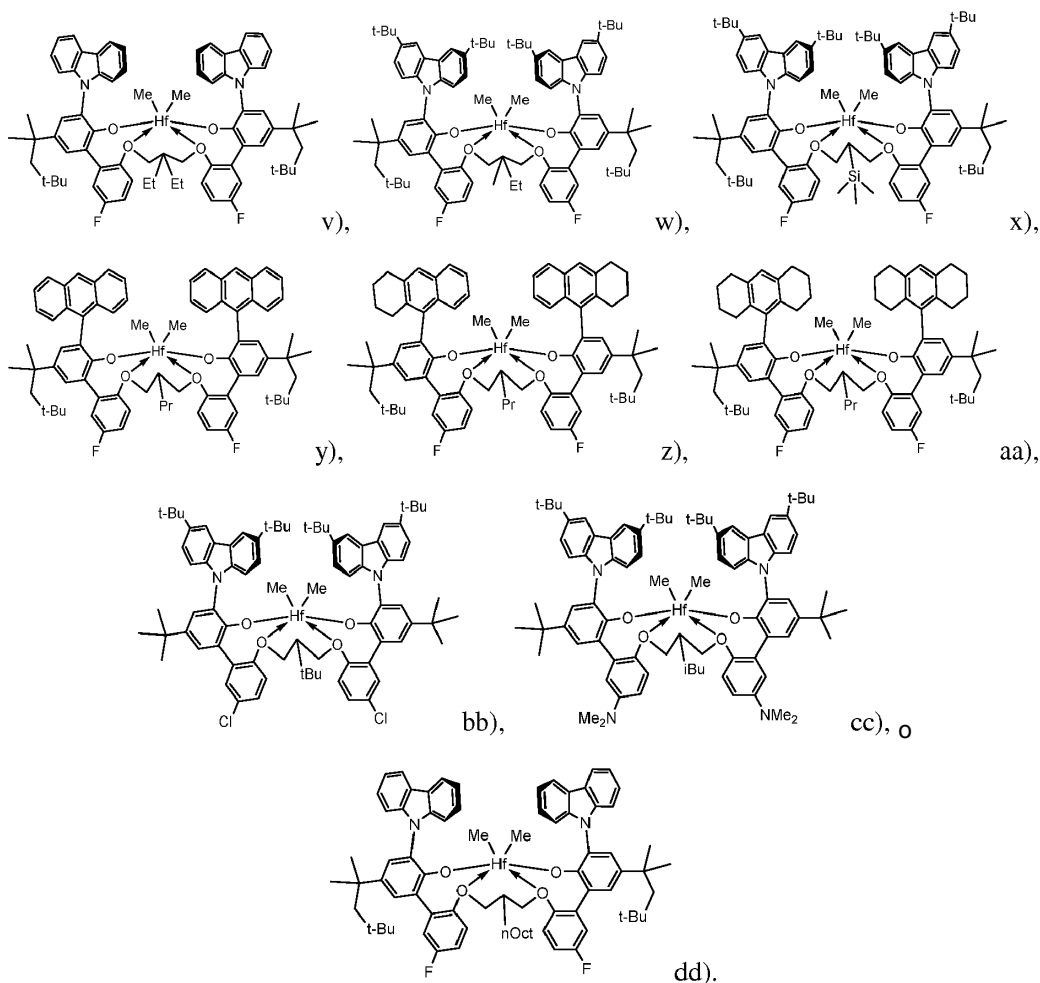
- 35 En una realización, R^{1a} , R^{2a} , R^{4a} , R^{1b} , R^{2b} , R^{4b} , R^{6c} , R^{8c} , R^{6d} y R^{8d} son cada uno de hidrógeno.

En una realización, la Fórmula 1 no contiene un átomo de deuterio.

En una realización, dos o más de R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} , R^{4a} , R^{1b} , R^{2b} , R^{3b} , R^{4b} , R^{5c} , R^{6c} , R^{7c} , R^{8c} , R^{5d} , R^{6d} , R^{7d} y R^{8d} no forman una o más estructuras de anillo.

En una realización, la Fórmula 1 se selecciona de las siguientes estructuras a) a dd):





5 En una realización, la Fórmula 1 se selecciona de las siguientes estructuras a), b) c), j), k), l), m), n), o), p), q), r), s), t), u), y), z), aa), bb), cc) o dd); cada una como se ha mostrado anteriormente.

En una realización, la Fórmula 1 se selecciona de las siguientes estructuras a), b) c), j), k), l), m), n), o), z), aa), bb), cc) o dd); cada una como se ha mostrado anteriormente.

10 En una realización, la Fórmula 1 se selecciona de las siguientes estructuras a), b) c), j), k) o l); cada una como se ha mostrado anteriormente.

En una realización, la Fórmula 1 se selecciona de las siguientes estructuras a), b) o c); cada una como se ha mostrado anteriormente.

En una realización, el proceso inventivo se ejecuta a una temperatura de polimerización de 50 a 250 °C, adicionalmente de 100 a 230 °C, adicionalmente de 150 a 200 °C, adicionalmente de 170 a 200 °C.

15 En una realización, el proceso inventivo se lleva a cabo a una temperatura de polimerización mayor que o igual a 150 °C, adicionalmente mayor que o igual a 160 °C, adicionalmente mayor que o igual a 170 °C, adicionalmente mayor que o igual a 180 °C.

20 En una realización, el proceso inventivo se lleva a cabo a una temperatura de polimerización inferior o igual a 250 °C, adicionalmente inferior o igual a 240 °C, adicionalmente inferior o igual a 230 °C, adicionalmente inferior que, o igual a, 220 °C.

En una realización, el proceso de la invención se ejecuta en una polimerización en disolución, y además una polimerización en disolución continua.

25 En una realización, el proceso de la invención se ejecuta usando de 2,0 a 3,0 kg/h de etileno, y menor que o igual a 100 ml/min, adicionalmente menor que o igual a 90 ml/min, adicionalmente menor que o igual a 80 ml/min de hidrógeno.

En una realización, el proceso inventivo se ejecuta usando de 2,0 a 3,0 kg/h de etileno, y menor que o igual a 70

ml/min, adicionalmente menor que o igual a 60 ml/min, adicionalmente menor que o igual a 50 ml/min, de hidrógeno.

- 5 En una realización, el proceso inventivo se ejecuta usando una relación hidrógeno (H₂) a etileno (C₂) menor que o igual a 2,40 litros de H₂ por kg de C₂; o menor que o igual a 2,30 litros de H₂ por kg de C₂; o menor que o igual a 2,20 litros de H₂ por kg de C₂. En una realización adicional, el proceso inventivo se ejecuta a una temperatura de polimerización mayor que o igual a 150 °C; o mayor que o igual a 160 °C; o mayor que o igual a 170 °C; o mayor que o igual a 180 °C. En una realización adicional, el proceso inventivo se ejecuta a una temperatura de polimerización menor que o igual a 250 °C; o menor que o igual a 240 °C; o menor que o igual a 230 °C; o menor o igual a 220 °C.
- 10 En una realización, el proceso inventivo se ejecuta usando una relación hidrógeno (H₂) a etileno (C₂) de 0,20 a 2,40 litros de H₂ por kg de C₂; o de 0,20 a 2,30 litros de H₂ por kg de C₂; o de 0,20 a 2,20 litros de H₂ por kg de C₂. En una realización adicional, el proceso inventivo se ejecuta a una temperatura de polimerización mayor que o igual a 150 °C; o mayor que o igual a 160 °C; o mayor que o igual a 170 °C; o mayor que o igual a 180 °C. En una realización adicional, el proceso inventivo se ejecuta a una temperatura de polimerización menor que o igual a 250 °C; o menor que o igual a 240 °C; o menor que o igual a 230 °C; o menor o igual a 220 °C.
- 15 En una realización, la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un complejo de metal de transición inventivo, y opcionalmente uno o más de otros sistemas catalíticos, en uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, en serie o combinaciones de los mismos.
- En una realización, el polímero a base de etileno tiene una viscosidad en estado fundido, a 177 °C, menor que o igual a 50.000 cP, adicionalmente menor que o igual a 40.000 cP, adicionalmente menor que o igual a 30.000 cP , adicionalmente menor que o igual a 20.000 cP.
- 20 En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/α-olefina. Las α-olefinas preferidas incluyen α-olefinas(C₃-C₂₀) y adicionalmente α-olefinas(C₃-C₁₀). Las α-olefinas más preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más adicionalmente incluyen propileno, 1- buteno, 1-hexeno y 1-octeno, adicionalmente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, adicionalmente 1-buteno y 1-octeno.
- 25 La invención también proporciona un polímero a base de etileno formado a partir del proceso de una o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- En una realización, el polímero tiene una viscosidad en estado fundido, a 177 °C, menor que o igual a 50000 cP, adicionalmente menor que o igual a 40.000 cP, adicionalmente menor que o igual a 30.000 cP, adicionalmente menor que o igual a 20.000 cP.
- 30 En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/α-olefina. Las α-olefinas preferidas incluyen α-olefinas(C₃-C₂₀) y otras α-olefinas(C₃-C₁₀). Las α-olefinas más preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más adicionalmente incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, adicionalmente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, adicionalmente 1-buteno y 1-octeno.
- 35 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 2000 a 50000 g/mol, adicionalmente de 3000 a 40000, adicionalmente de 4.000 a 30.000 g/mol.
- En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 2000 a 25000 g/mol, adicionalmente de 2000 a 20000, adicionalmente de 2000 a 15000 g/mol, adicionalmente de 2000 a 10000 g/mol.
- 40 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una distribución de peso molecular (MWD) de 1,7 a 3,0, adicionalmente de 1,8 a 2,8, adicionalmente de 1,9 a 2,7.
- La invención también proporciona una composición que comprende un polímero inventivo a base de etileno. En una realización adicional, la composición comprende adicionalmente uno o más aditivos.
- También se proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva.
- 45 Un polímero a base de etileno inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- Un artículo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- 50 Un proceso inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

El complejo molecular de metal de transición de Fórmula 1 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

La presente invención emplea uno o más complejos metal-ligando de Fórmula (I), que se describen en la presente memoria usando la terminología convencional de grupos químicos. Cuando se usa para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono (por ejemplo, alquilo(C₁-C₄₀)), la expresión entre paréntesis (C₁-C₄₀) se puede representar mediante la forma "(C_v-C_w)", lo que significa que la versión sin sustituir del grupo químico comprende desde un número x de átomos de carbono hasta un número y de átomos de carbono, en donde cada v y w es independientemente un número entero como se describe para el grupo químico.

5 El término "sustituido", como se usa en la presente memoria, con respecto a un compuesto químico, se refiere a un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo (por ejemplo, O, S, N, P, etc.). Los sustituyentes incluyen los sustituyentes R^S que se indican a continuación: un átomo de halógeno, un sustituyente polifluoro, un sustituyente perfluoro, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, (R^C)₃Si-, (R^C)₃Ge-, (R^C)O-, (R^C)S-, (R^C)S(O)-, (R^C)S(O)₂-, (R^C)₂P-, (R^C)₂N-, (R^C)₂C=N-, NC-, (R^C)C(O)O-, (R^C)OC(O)-, (R^C)C(O)N(R^C)- y (R^C)₂NC(O)-; en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir, o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir.

10 El término "sin sustituir", como se usa en la presente memoria, con respecto a un compuesto químico, se refiere a la falta de un sustituyente que comprenda al menos un heteroátomo (por ejemplo, O, S, N, P, etc.).

El término "hidrocarbilo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo químico monovalente (monorradical o radical) que contiene solo átomos de hidrógeno y carbono.

20 El término "hidrocarbilo sustituido", como se usa en la presente memoria, se refiere a un hidrocarbilo, en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo.

El término "heterohidrocarbilo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un hidrocarbilo, en el que al menos un átomo de carbono, o grupo CH, o grupo CH₂, está sustituido con un heteroátomo o un grupo químico que contiene al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen O, N, P y S.

25 El término "heterohidrocarbilo sustituido", como se usa en la presente memoria, se refiere a un heterohidrocarbilo en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo.

El término "hidrocarbilenos", como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo químico divalente (dirradical) que contiene solo átomos de hidrógeno y carbono.

El término "hidrocarbilenos sustituido", como se usa en la presente memoria, se refiere a un hidrocarbilenos, en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo.

30 El término "heterohidrocarbilenos", como se usa en la presente memoria, se refiere a un hidrocarbilenos, en el que al menos un átomo de carbono, o grupo CH, o grupo CH₂, está sustituido con un heteroátomo o un grupo químico que contiene al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen O, N, P y S.

35 El término "heterohidrocarbilenos sustituido", como se usa en la presente memoria, se refiere a un heterohidrocarbilenos, en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo.

40 Como se usa en la presente memoria, el término "hidrocarbilo(C₁-C₄₀)" se refiere a un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. El radical hidrocarbonado puede ser independientemente aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado, incluido bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de ellos; y cada radical hidrocarbonado independientemente es igual o diferente del otro radical hidrocarbonado, respectivamente. El radical hidrocarbonado puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R^S, como se ha definido anteriormente (por ejemplo, un hidrocarbilo sustituido).

45 Preferiblemente, un hidrocarbilo(C₁-C₄₀) es independientemente un alquilo(C₁-C₄₀), o un cicloalquilo(C₃-C₄₀). Más preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilo(C₁-C₄₀) mencionados anteriormente tienen independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo(C₁-C₂₀)), y aún más preferiblemente un máximo de 12 átomos de carbono. Además, el hidrocarbilo(C₁-C₄₀) está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R^S, como se ha definido anteriormente (por ejemplo, un hidrocarbilo sustituido).

50 Como se usa en la presente memoria, el término "hidrocarbilenos(C₁-C₄₀)" se refiere a un hidrocarburo dirradical de 1 a 40 átomos de carbono. El hidrocarburo dirradical independientemente puede ser aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado, que incluye bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de ellos; y cada hidrocarburo dirradical independientemente es igual o diferente del otro hidrocarburo dirradical, respectivamente. Además, el dirradical hidrocarbonado puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R^S, como se ha definido anteriormente (por ejemplo, un hidrocarbilenos sustituido).

Preferiblemente, un hidrocarbilenos(C_1-C_{40}), independientemente, es un cicloalquil(C_3-C_{20})-alquilenos(C_1-C_{20}), arilo(C_6-C_{40}) o aril(C_6-C_{20})-alquilenos(C_1-C_{20}). Más preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilenos(C_1-C_{40}) mencionados anteriormente tiene independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo(C_1-C_{20})), y aún más preferiblemente un máximo de 12 átomos de carbono. El hidrocarbilenos(C_1-C_{40}) puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R^S , como se ha definido anteriormente (por ejemplo, un hidrocarbilenos sustituido).

El término "heterohidrocarbilo(C_1-C_{40})" se refiere a un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. El heterohidrocarbilo, independientemente, tiene uno o más heteroátomos, por ejemplo, O; S; S(O); S(O)₂; S(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}) sin sustituir, cada R^P es hidrocarbilo(C_1-C_{18}) sin sustituir; y cada R^N es hidrocarbilo(C_1-C_{18}) sin sustituir o ausente (por ejemplo, ausente cuando N comprende -N= o N sustituido con tres carbonos). El radical heterohidrocarbonado está en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferiblemente está en un átomo de carbono cuando está unido a un heteroátomo en la Fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo. El heterohidrocarbilo(C_1-C_{40}) independientemente puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada uno es, respectivamente, igual o diferente del otro. Los heterohidrocarbilos sustituidos se han discutido anteriormente.

El término "heterohidrocarbilenos(C_1-C_{40})" se refiere a un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. El heterohidrocarbilenos, independientemente, tiene uno o más heteroátomos, por ejemplo, O; S; S(O); S(O)₂; S(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}) sin sustituir, cada R^P es hidrocarbilo(C_1-C_{18}) sin sustituir; y cada R^N es hidrocarbilo(C_1-C_{18}) sin sustituir o ausente (por ejemplo, ausente cuando N comprende -N= o N sustituido con tres carbonos). El radical heterohidrocarbonado y cada uno de los dirradicales heterohidrocarbonados está independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferiblemente está en un átomo de carbono cuando está unido a un heteroátomo en la Fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilenos. El heterohidrocarbilenos(C_1-C_{40}) independientemente es no sustituido o sustituido (por ejemplo, con uno o más R^S), es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico (incluidos mono y policíclicos, policíclicos condensados y no condensados) o acíclicos, o una combinación de dos o más de ellos; y cada uno es, respectivamente, igual o diferente del otro. Los heterohidrocarbilenos sustituidos se han discutido anteriormente.

Preferiblemente, el heterohidrocarbilo(C_1-C_{40}) independientemente es heteroalquilo(C_1-C_{40}), 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}).

Preferiblemente, el heterohidrocarbilenos(C_1-C_{40}) independientemente es heterocicloalquil(C_2-C_{19})-alquilenos(C_1-C_{20}), cicloalquil(C_3-C_{20})-heteroalquilenos(C_1-C_{19}), heterocicloalquil(C_2-C_{19})-heteroalquilenos(C_1-C_{20}), heteroarileno(C_1-C_{40}), heteroaril(C_1-C_{19})-alquilenos(C_1-C_{20}), aril(C_6-C_{20})-heteroalquilenos(C_1-C_{19}), o heteroaril(C_1-C_{19})-heteroalquilenos(C_1-C_{20}).

El término "átomo de halógeno" se refiere a un radical de átomo de flúor (F), un radical de átomo de cloro (Cl), un radical de átomo de bromo (Br) o un radical de átomo de yodo (I). Preferiblemente, cada átomo de halógeno es independientemente un radical Br, F o Cl, y más preferiblemente un radical F o Cl, y más preferiblemente un radical F.

Preferiblemente, no hay enlaces O-O, S-S u O-S, distintos de enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo de metal de transición de Fórmula 1. Más preferiblemente, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S distintos de enlaces O-S en un S(O) o S(O)₂ grupo funcional direccional, en el complejo de metal de transición de Fórmula 1.

El término "saturado" significa falta de enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces múltiples carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, carbono-oxígeno y carbono-silicio.

El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces múltiples carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, carbono-oxígeno y/o carbono-silicio. El metal M de Fórmula 1 se selecciona preferiblemente de circonio (Zr), hafnio (Hf) y titanio (Ti), y preferiblemente de Zr o Hf, y más preferiblemente Zr.

M está en un estado de oxidación formal de +4. n es 2.

En algunas realizaciones, cada X es igual, en donde cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2-dimetilpropilo; o trimetilsililmetilo. En algunas realizaciones, n es 2, y cada X es igual, y además cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2, dimetilpropilo; o trimetilsililmetilo.

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

El número entero n indica el número de grupos X. n es 2, y al menos dos X, independientemente, son ligandos monodentados monoaniónicos

En una realización, cada Z es independientemente O, S, -N [hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]-, o -P [hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]-. En algunas realizaciones, cada Z es diferente. En algunas realizaciones, una Z es O y una Z es -N[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]- (por ejemplo, -N(CH₃)-). En algunas realizaciones, una Z es O y una Z es S. En algunas realizaciones, una Z es S y una Z es -N[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)] (por ejemplo, -N(CH₃)-). En algunas realizaciones, cada Z es igual. En algunas realizaciones, cada Z es O. En algunas realizaciones, cada Z es S. En algunas realizaciones, cada Z es -N[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]- (por ejemplo, -N(CH₃)-). En algunas realizaciones, al menos una, y en algunas realizaciones cada Z, es -P[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]- (por ejemplo, -P(CH₃)-).

Polimerización

Para preparar los homopolímeros, interpolímeros o copolímeros de la invención, el etileno y/o el(los) monómero(s) alfa-olefínico(s) seleccionado(s) se alimenta(n) a un reactor adecuado, para producción discontinua, semicontinua o continua, en donde tal(es) monómero(s) entrará(n) en contacto con el catalizador. En el caso de la preparación de un copolímero, se observa que la relación de reactividad etileno/alfa-olefina es distinta para cualquier catalizador dado, y proporciona una metodología para determinar la cantidad de alfa-olefina que se necesitará para lograr una composición de copolímero objetivo. Las relaciones de reactividad pueden determinarse usando técnicas teóricas bien conocidas, o derivadas empíricamente de datos de polimerización reales. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B.G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics, 3^a ed., Prentice-Hall (Englewood Cliffs, NJ 1999) y en G. Soave, "Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State", Chemical Engineering Science, 1972, vol. 27, págs. 1197-1203. Se pueden usar programas informáticos disponibles comercialmente para ayudar a derivar relaciones de reactividad a partir de datos obtenidos experimentalmente. Un ejemplo de dicho programa informático es *Aspen Plus* de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachusetts 02141-2201, EE. UU. En una realización, la cantidad objetivo de alfa-olefina en un copolímero varía de 1 a 30 por ciento en moles (% en moles); más preferiblemente de 1 a 25% en moles; y aún más preferiblemente de 1 a 20% en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizados.

El complejo de metal de transición de Fórmula 1 se vuelve catalíticamente activo poniéndolo en contacto o combinándolo con el cocatalizador de activación, o usando una técnica de activación, como las que se conocen en la técnica para su uso en reacciones de polimerización de olefina basadas en metal. Muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación se han enseñado previamente, con respecto a diferentes complejos de metal-ligando, en las siguientes referencias de patente: US 5,064,802; US 5,153,157; US 5,296,433; US 5,321,106; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,721,185; US 5,783,512; US 5,883,204; US 5,919,983; US 6,696,379; y US 7,163,907. Ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en el documento US 5,296,433. Ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en los documentos US 5,064,802; US 5,919,983; US 5,783,512. Los ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no de coordinación como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,321,106. Los ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en US 5,350,723. Ejemplos de sales de sillio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,625,087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en el documento US 5,296,433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte del documento US 6,515,155, comenzando en la columna 50, en la línea 39, y pasando por la columna 56, en la línea 55. En algunas realizaciones, el complejo de metal de transición de Fórmula 1, puede activarse para formar una composición catalítica activa, por combinación con uno o más cocatalizadores, tal como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminóxano, así como compuestos inertes, compatibles, no de coordinación, formadores de iones. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen metil aluminóxano modificado (MMAO), trietil aluminio (TEA), tris-pentafluorofenil borano, tetrakis-pentafluoro-fenilborato de bis-sebo hidrogenado de alquilmetilamonio y cualquier combinación de los mismos. En una realización, el cocatalizador se selecciona de tris-pentafluorofenil borano, metaluminóxano modificado, tetrakis-pentafluorofenilborato de bis-sebo hidrogenado de metilamilamonio y combinaciones de los mismos.

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

La relación del número total de moles de uno o más complejos de metales de transición de Fórmula 1 al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores activadores es de 1:10000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000 o 1:100; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumóxano, solo, como el cocatalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumóxano empleado es al menos 10 veces, adicionalmente al menos 40 veces, adicionalmente al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal de transición de Fórmula 1. Cuando se usa tris(pentafluorofenil)-borano, solo, como cocatalizador de activación, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluoro-fenil)borano empleado, al número total de moles de uno o más complejos de metales de transición de Fórmula 1, 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 cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades de moles

aproximadamente iguales a las cantidades de moles totales de uno o más complejos de metales de transición de Fórmula 1.

- Se puede emplear una variedad de condiciones de homopolimerización o copolimerización, y combinaciones de las mismas, de acuerdo con los materiales de partida, la naturaleza de la reacción (discontinua, semicontinua o continua), la configuración del aparato, los productos deseados, etc. Sin embargo, en general, los polímeros, interpolímeros o copolímeros adecuados de la invención, se pueden producir usando uno o más de los complejos de metales de transición especificados de Fórmula 1, a temperaturas preferiblemente de 150 °C a 250 °C, adicionalmente de 160 °C a 240 °C, adicionalmente de 170 °C a 230 °C. Un tiempo de reacción puede variar de 10 minutos a 300 minutos. Otros parámetros, como la presión, se deben controlar y variar, de acuerdo con los deseos y necesidades del profesional. Por lo general, se prefiere llevar a cabo el proceso como un proceso continuo, utilizando adicionalmente al menos un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) u otro(s) recipiente(s) adecuado(s); y preferiblemente un proceso en disolución continuo, utilizando adicionalmente al menos un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) u otro(s) recipiente(s) adecuado(s).

Polímeros a base de etileno

- El polímero a base de etileno puede ser un homopolímero de etileno, un interpolímero a base de etileno o un copolímero a base de etileno.

En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas preferidas incluyen α -olefinas C3-C20, adicionalmente α -olefinas(C3-C12) y adicionalmente α -olefinas(C3-C10). Las α -olefinas más preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más adicionalmente incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, adicionalmente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, adicionalmente 1-buteno y 1-octeno.

En un ejemplo no limitativo solo, la α -olefina puede seleccionarse de alfa-olefinas lineales que tienen de 3 a 12 carbonos, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, undeceno, 1-dodeceno y combinaciones de los mismos. Se prefieren alfa-olefinas lineales más pequeñas que tienen de 3 a 8 carbonos, porque permiten una mayor densidad de ramificación de los oligómeros del producto final. Las alfa-olefinas ramificadas también se pueden emplear en la alimentación del proceso, y pueden incluir en realizaciones no limitantes monómeros de alfa-olefinas ramificadas individualmente y de forma múltiple que tienen de 5 a 16 carbonos, en donde el primer carbono sustituido está en la posición "3" o mayor con respecto al vinilo y sus combinaciones. Generalmente se prefiere que la primera sustitución esté en la posición "4" o mayor.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una viscosidad en estado fundido menor que o igual a 50000 cP, adicionalmente menor que o igual a 40000 cP, adicionalmente menor que o igual a 30000 cP, adicionalmente menor que o igual a 20000 cP, a 350 °F (177 °C). En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y además un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se describen anteriormente.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una viscosidad en estado fundido mayor que o igual a 2000 cP, adicionalmente mayor que o igual a 4000 cP, adicionalmente mayor que o igual a 5000 cP, a 350 °F (177 °C). En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una viscosidad en estado fundido de 2000 cP a 25000 cP, adicionalmente de 4000 cP a 20000 cP, y adicionalmente de 5000 cP a 18000 cP, a 350 °F (177 °C). En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) menor que o igual a 5,0, y adicionalmente menor que o igual a 4,0, y adicionalmente menor que o igual a 3,5. Adicionalmente, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen una distribución de peso molecular de 1,5 a 4,0, y adicionalmente de 2,0 a 3,8, y adicionalmente de 2,2 a 3,5. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I2 o MI), o un índice de fusión calculado (I2), mayor que o igual a 500 g/10 min, adicionalmente mayor que o igual a 800 g/10 min, y adicionalmente aún mayor que o igual a 1000 g/10 min. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un porcentaje de cristalinidad menor que o igual a 40 por ciento, adicionalmente menor que o igual a 30 por ciento, y adicionalmente menor que o igual a 20 por ciento, según se determina por DSC. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un porcentaje de cristalinidad mayor que o igual a 2 por ciento, adicionalmente mayor que o igual a 5 por ciento, y más adicionalmente mayor que o igual a 10 por ciento, según se determina por DSC. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

- 5 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un porcentaje de cristalinidad del 2 al 30 por ciento, adicionalmente del 5 al 25 por ciento, y más adicionalmente del 10 al 20 por ciento, según se determina por DSC. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

- 10 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad mayor que o igual a 0,855 g/cc, mayor que o igual a 0,860 g/cc, adicionalmente mayor que o igual a 0,865 g/cc. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina (1 cc = 1 cm³). Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

- 15 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad menor que o igual a 0,900 g/cc, adicionalmente menor que o igual a 0,895 g/cc, más adicionalmente menor que o igual a 0,890 g/cc. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

- 20 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,855 g/cc a 0,900 g/cc, adicionalmente de 0,860 g/cc a 0,895 g/cc y más adicionalmente de 0,865 g/cc a 0,890 g/cc. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,862 g/cc a 0,885 g/cc, adicionalmente de 0,865 g/cc a 0,882 g/cc y más adicionalmente de 0,868 g/cc a 0,880 g/cc. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y adicionalmente un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

- 25 En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado, y adicionalmente un copolímero, o un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, y adicionalmente un copolímero. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado, y adicionalmente un copolímero. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

- 30 En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, y adicionalmente un copolímero. Las α -olefinas adecuadas se han descrito anteriormente.

Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un interpolímero de etileno/ α -olefina en el que el comonómero de α -olefina se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, y todas las moléculas de polímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación de comonómero a etileno.

- 35 Los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son polímeros de etileno, que carecen de ramificación de cadena larga, pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado en el interpolímero, y que se distribuyen de manera homogénea, tanto dentro de la misma cadena polimérica como entre diferentes cadenas poliméricas. Estos interpolímeros de etileno (por ejemplo, interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados) tienen una cadena principal polimérica lineal, ninguna ramificación de cadena larga medible y una distribución estrecha de peso molecular. Esta clase de polímeros es descrita, por ejemplo, por Elston en la patente de EE. UU. No. 3,645,992, y los procesos posteriores para producir tales polímeros, usando catalizadores de bis-metaloceno, se han desarrollado, como se muestra, por ejemplo, en los documentos EP 0 129 368; EP 0 260 999; patente de EE.UU. No. 4,701,432; patente de EE.UU. No. 4,937,301; patente de EE.UU. No. 4,935,397; patente de EE.UU. No. 5,055,438; y el documento WO 90/07526. Como se ha discutido, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificación de cadena larga, tal como es el caso de los polímeros de polietileno lineales de baja densidad o los polímeros de polietileno lineales de alta densidad. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen los polímeros TAFMER de Mitsui Chemical Company, y los polímeros EXACT y EXCEED de ExxonMobil Chemical Company.

- 50 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5,272,236; 5,278,272; 6,054,544; 6,335,410 y 6,723,810. Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonómero que la cadena principal del polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polímero. "Sustancialmente lineal", típicamente, se refiere a un polímero que está sustituido, en promedio, con "0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales" a "3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales". La longitud de una ramificación de cadena larga es mayor que la longitud de carbono de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonómero en la cadena principal del polímero.

Algunos polímeros pueden estar sustituidos con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales a 3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales, adicionalmente de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales a 2 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales, y adicionalmente de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales.

5 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Se diferencian sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados convencionales, como se ha discutido anteriormente, y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales "polimerizados por catalizador Ziegler-Natta" heterogéneos convencionales (por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), fabricado, por ejemplo, utilizando la técnica descrita por Anderson et al., en la patente de EE.UU.4,076,698); ni están en la misma clase que los polietilenos de alta presión, iniciados por radicales libres y altamente ramificados, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de ácido etileno-acrílico (EAA) y copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA).

15 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados útiles en la invención tienen una excelente procesabilidad, aunque tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Sorprendentemente, la relación del flujo en estado fundido (I10/I2), de acuerdo con ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variarse ampliamente, y esencialmente independientemente de la distribución de peso molecular (M_w/M_n o MWD). Este comportamiento sorprendente es contrario a los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados convencionales, como los descritos, por ejemplo, por Elston en el documento U.S. 3,645,992, y los interpolímeros de polietileno lineales "polimerizados con Ziegler-Natta" convencionales, heterogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por Anderson et al., en el documento U.S. 4,076,698. A diferencia de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (ya sean homogéneamente o heterogéneamente ramificados) tienen propiedades reológicas, de modo que, a medida que aumenta la distribución del peso molecular, también aumenta el valor I10/I2.

25 La ramificación de la cadena larga se puede determinar utilizando la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^{13}C , y se puede cuantificar utilizando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), 1989, págs. 285-297. Otros dos métodos son la Cromatografía de Permeación en Gel, acoplado con un detector de Dispersión de Luz Láser de Ángulo Bajo (GPC/LALLS), y la Cromatografía de Permeación en Gel, junto con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes han sido bien documentadas en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B.H. y Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) págs. 103-112.

35 A diferencia del "polímero de etileno sustancialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, el polímero está sustituido con un promedio de menos de 0,01 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales.

El polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

40 El copolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Aditivos y Aplicaciones

Una composición inventiva puede comprender adicionalmente uno o más aditivos. Típicamente, los polímeros y las resinas se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168, cada uno suministrado por BASF. Los polímeros se tratan típicamente con uno o más estabilizadores antes de un proceso de extrusión u otros procesos de fusión. Otros aditivos incluyen absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos y colorantes, agentes nucleantes, rellenos, agentes deslizantes, retardantes de llama, plastificantes, auxiliares de procesado, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo. Una composición inventiva también puede contener uno o más polímeros termoplásticos.

Las composiciones inventivas pueden comprender además un aceite. Los aceites se emplean típicamente para reducir la viscosidad del adhesivo. Cuando se emplean, los aceites estarán típicamente presentes en una cantidad menor que 50, preferiblemente menor que 40 y más preferiblemente menor que 35 por ciento en peso, basado en el peso de la composición. Las clases ilustrativas de aceites incluyen aceite mineral blanco (como el aceite KAYDOL disponible de Witco) y el aceite nafténico SHELLFLEX 371 (disponible de Shell Oil Company) y CALSOL 5550 (aceite nafténico de Calumet Lubricants).

Una composición inventiva puede comprender de 20 a 60 por ciento en peso, adicionalmente de 30 a 50 por ciento en

peso de un agente de pegajosidad, basado en el peso de la composición. Una composición inventiva puede comprender de 10 a 40 por ciento en peso, adicionalmente de 10 a 30 por ciento en peso de un aceite, basado en el peso de la composición.

- 5 Una composición inventiva puede comprender de 20 a 60 por ciento en peso, adicionalmente de 30 a 50 por ciento en peso de un agente de pegajosidad, basado en el peso de la composición. Una composición inventiva puede comprender de 10 a 40 por ciento en peso, adicionalmente de 10 a 30 por ciento en peso de una cera, basado en el peso de la composición.

- 10 Las composiciones inventivas pueden prepararse mediante procedimientos estándar de mezcla en estado fundido. En particular, el polímero a base de etileno, el agente de pegajosidad, el aceite y/o la cera y/u otros componentes se pueden mezclar en estado fundido hasta obtener una mezcla homogénea. Cualquier método de mezcla que produzca una mezcla homogénea, sin degradar los componentes adhesivos, es satisfactorio, tal como un recipiente equipado con un agitador y un mecanismo de calentamiento opcional. Los adhesivos se pueden proporcionar en formas, tales como gránulos, almohadas, chicles, grageas o cualquier otra configuración deseada.

- 15 Las composiciones inventivas también se pueden usar en una variedad de aplicaciones, incluyendo sellado de cajas y cartones, automóviles, artes gráficas, materiales no tejidos, ensamblaje de paneles, cintas de alto rendimiento, adhesivos por contacto de fusión en caliente, revestimientos de cartón, tintas, cuidado personal y productos cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cinta de alfombras, adhesivos para carpintería y adhesivos de envoltura de perfiles.

Definiciones

- 20 A menos que se indique lo contrario, todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta divulgación.

El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

- 25 El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca de ese modo el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define más adelante en la presente memoria. Pueden incorporarse cantidades traza de impurezas, por ejemplo, residuos de catalizador, en y/o dentro del polímero.
- 30

El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero, por lo tanto, incluye copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

- 35 El término "polímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

- 40 El término "interpolímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero), y al menos un comonómero.

El término "copolímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero) y un comonómero, como los dos únicos monómeros. tipos.

- 45 El término "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α -olefina.

El término "copolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero) y una α -olefina, como los únicos dos tipos de monómero.

- 50 El término "polímero a base de propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se describe específicamente o no.

Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente delineado o listado.

Métodos de ensayo

Viscosidad en estado fundido

La viscosidad en estado fundido se mide de acuerdo con ASTM D 3236 (177 °C, 350 °F), usando un viscosímetro digital Brookfield (Modelo DV-III, versión 3) y cámaras de muestra de aluminio desechables. El husillo es un husillo de fusión en caliente SC-31, adecuado para medir viscosidades en el rango de 10 a 100.000 centipoise (cP). La muestra se vierte en la cámara, que, a su vez, se inserta en un Brookfield Thermosel y se bloquea en su lugar. La cámara de muestra tiene una muesca en la parte inferior que se ajusta a la parte inferior del Brookfield Thermosel, para garantizar que la cámara no pueda girar cuando el husillo se inserte y gire. La muestra (aproximadamente 8-10 gramos de resina) se calienta a la temperatura requerida, hasta que la muestra fundida esté aproximadamente una pulgada por debajo de la parte superior de la cámara de muestra. El aparato del viscosímetro se baja y el husillo se sumerge en la cámara de muestra. Se continúa bajando, hasta que los soportes del viscosímetro se alinean con el Thermosel. El viscosímetro se enciende y se configura para funcionar a una velocidad de cizalla, lo que conduce a una lectura de par en el intervalo de 40 a 60 por ciento de la capacidad de par total, en función de la salida de rpm del viscosímetro. Las lecturas se toman cada minuto, durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se estabilizan, momento en el que se registra una lectura final.

Índice de fusión

El índice de fusión (I₂, o MI) de un polímero a base de etileno se mide de acuerdo con ASTM D-1238, condición 190 °C/2,16 kg. Para 12 polímeros elevados (I₂ mayor o igual a 200 g/mol), el índice de fusión se calcula preferiblemente a partir de la viscosidad Brookfield como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 6,335,410; 6,054,544; 6,723,810. $I_2 (190\text{ °C}/2,16\text{ kg}) = 3,6126 [10^{(\log(\eta)-6,6928)/-1,1363}]-9,31851$, donde η = viscosidad en estado fundido, en cP, a 350 °F.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio y las distribuciones de peso molecular para los polímeros a base de etileno se determinan con un sistema cromatográfico, que consiste en un Polymer Laboratories Modelo PL-210 o un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140 °C para polímeros a base de etileno. Las columnas son tres columnas Polymer Laboratories de 10 micras, Mixto-B. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de "0,1 gramos de polímero" en "50 mililitros" de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Las muestras se preparan agitando ligeramente durante dos horas a 160 °C. El volumen de inyección es "100 microlitros" y el caudal es "1,0 mililitros/minuto". La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con patrones de poliestireno de "distribución de peso molecular estrecha", comprados en Polymer Laboratories (Reino Unido) Los pesos moleculares máximos estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno, utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

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

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizaron utilizando el programa informático VISCOTEK TriSEC Versión 3.0. Los pesos moleculares para los polímeros basados en propileno se pueden determinar utilizando las relaciones de Mark-Houwink de acuerdo con ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno $a = 0,702$ y $\log K = -3,9$, y para polipropileno, $a = 0,725$ y $\log K = -3,721$. Para muestras de polímeros a base de propileno, los compartimentos de columna y carrusel se operan a 160 °C.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

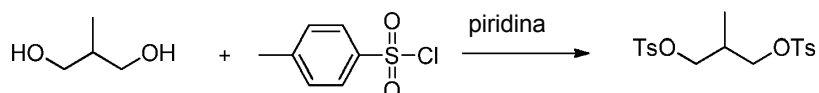
La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para medir la cristalinidad en muestras de polímeros basados en etileno (PE) y muestras de polímeros basados en propileno (PP). Se pesan entre cinco y ocho miligramos de muestra y se colocan en una bandeja DSC. La tapa está engarzada en la bandeja para garantizar una atmósfera cerrada. La bandeja de muestra se coloca en una celda DSC y después se calienta, a una velocidad de aproximadamente 10 °C/min, a una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. A continuación, la muestra se enfría a una velocidad de 10 °C/min a -60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta después a una velocidad de 10 °C/min, hasta la fusión completa (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_F), determinado a partir de la segunda curva de calor, por un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP), y multiplicando esta cantidad por 100 (p. ej., para PE, % crist. = (H_F/292 J/g) x 100; y para PP, % crist. = (H_F/165 J/g) x 100).

A menos que se indique lo contrario, el(los) punto(s) de fusión (T_m) de cada polímero se determina(n) a partir de la segunda curva de calor obtenida de DSC, como se describe anteriormente. La temperatura de cristalización (T_c) se mide a partir de la primera curva de enfriamiento.

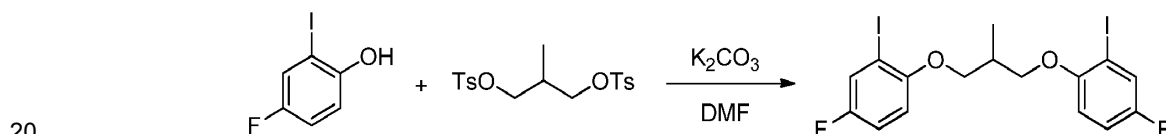
Densidad

- 5 Las muestras de polímero que se miden para la densidad se preparan de acuerdo con ASTM D-1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora de prensado de la muestra, utilizando ASTM D-792, Método B.

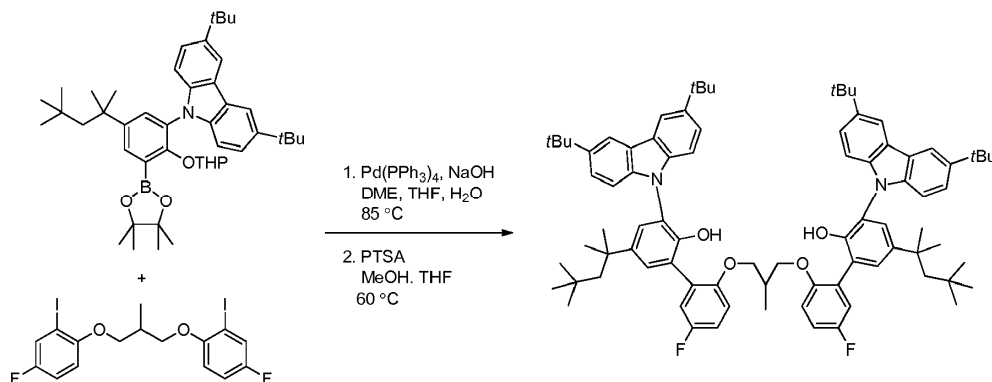
Ejemplos



- 10 **Preparación de 2-metilpropano-1,3-diilbis(4-metilbencenosulfonato):** A una disolución de cloruro de 4-metilbenceno-1-sulfonilo (13,33 g, 69,91 mmol), en piridina anhidra (100 ml), a 0 °C, se añadió 2-metilpropano-1,3-diol (3,00 g, 33,29 mmol) en piridina anhidra (25 ml), gota a gota, durante un período de 2 horas. La mezcla de reacción se agitó durante 4 horas adicionales, después de lo cual se vertió en una mezcla de hielo (200 ml) y agua (50 ml). La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (100 ml) tres veces. Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con ácido clorhídrico acuoso 1 M (200 ml), agua (200 ml) y salmuera (200 ml), y se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y se concentraron. Se intentó la recristalización a partir de hexanos. Se formó un precipitado blanco en la porción inferior del disolvente, y una mayoría de los hexanos se decantó, y la muestra se colocó a alto vacío. El producto solidificó, para proporcionar 6,26 g. (62,4%) como cristales blancos. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7,75 – 7,70 (m, 4H), 7,36 – 7,30 (m, 4H), 3,93 – 3,84 (m, 4H), 2,44 (s, 6H), 2,20 – 2,10 (m, 1H), 0,90 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 145,00, 132,50, 129,92, 127,84, 77,32, 77,00, 76,68, 70,30, 33,00, 21,63, 12,94.



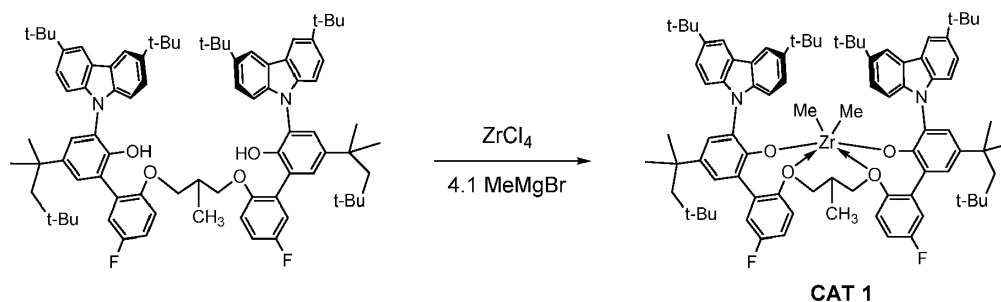
- 20 **Preparación de 4,4'-(2-metilpropano-1,3-diilbis(oxi))bis(1-fluoro-3-yodobenceno):** A un matraz de fondo redondo, se añadió N,N-dimetilformamida (200 ml), 4-fluoro-2-yodofenol (4,00 g, 16,81 mmol), 2-metilpropano-1,3-diilbis(4-metilbencenosulfonato) (3,19 g, 8,00 mmol) y carbonato de potasio (5,53 g, 40,02 mmol). La mezcla de reacción se calentó después a 120°C, durante la noche, y después se concentró. El residuo se disolvió en una mezcla de cloruro de metileno (100 ml) y agua (100 ml). La disolución se extrajo con cloruro de metileno (100 ml) dos veces más. Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con hidróxido de sodio acuoso 2N (200 ml), agua (200 ml) y salmuera (200 ml), se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron a través de una capa de sílice y se concentraron. El producto bruto se recristalizó en hexanos y se recogió sobre un embudo Buchner, para proporcionar 3,64 g. (85,8%) de producto como un polvo blanco. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,48 (dd, $J = 7,6, 3,0$ Hz, 2H), 7,01 (ddd, $J = 9,0, 7,8, 3,0$ Hz, 2H), 6,79 (dd, $J = 9,0, 4,6$ Hz, 2H), 4,10 (d, $J = 5,7$ Hz, 4H), 2,61 - 2,45 (m, 1H), 1,28 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 157,96, 155,54, 153,97, 153,94, 126,07, 125,82, 115,72, 115,50, 112,21, 112,13, 85,93, 85,84, 71,14, 33,77, 14,16 (multiplicidades debido al acoplamiento carbono-flúor no asignado).



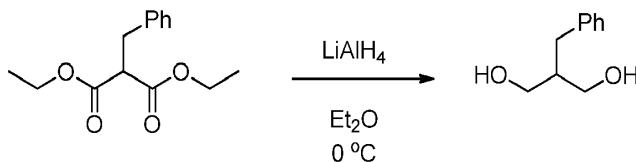
- 35 **Preparación de 6',6'''-(2-metilpropano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol):** A un matraz de fondo redondo, bajo atmósfera de N_2 , se añadió 3,6-di-terc-butil-9-((2,4,4-trimetilpentan-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol (5,35 g, 7,71 mmol), 1,2-dimetoxietano (200 ml), una disolución de hidróxido de sodio (0,86 g, 21,62 mmol) en agua (60 ml), tetrahidrofurano (60 ml) y 4,4'-(2-metilpropano-1,3-diilbis(oxi))bis(1-fluoro-3-yodobenceno) (1,94 g, 3,66 mmol). El sistema fue purgado con N_2 durante aproximadamente 15 minutos, y se añadió tetraquis(trifenilfosfina)-paladio (0) (0,18 g, 0,15 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C durante 48 horas,

40

después se dejó enfriar y se concentró. El residuo se recogió en cloruro de metileno (200 ml), se lavó con salmuera (200 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una capa de sílice y se concentró. El ligando protegido bruto se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (100 ml) y metanol (100 ml), y se calentó a 60°C. A la disolución, se añadió ácido p-toluenosulfónico monohidratado, hasta que la disolución se volvió ácida según el papel de pH. La mezcla se agitó después a 60°C durante 8 horas, después se dejó enfriar a temperatura ambiente y se concentró. El residuo se disolvió en cloruro de metileno (200 ml), se lavó con salmuera (200 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una capa de sílice y se concentró, para dar el ligando desprotegido bruto. El ligando bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida, en un ISCO, a través de una columna de 330 g, eluyendo con cloruro de metileno al 40% en hexanos. Las fracciones que contenían el producto se concentraron para proporcionar 1,82 g. (40,3%) del ligando como un polvo blanco. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,25 (dd, *J* = 2,0, 0,6 Hz, 4H), 7,45 (dt, *J* = 8,6, 1,9 Hz, 4H), 7,39 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,24 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,03 (ddd, *J* = 8,6, 6,6, 0,7 Hz, 4H), 6,92 (dd, *J* = 8,7, 3,2 Hz, 2H), 6,40 (ddd, *J* = 8,9, 8,0, 3,2 Hz, 2H), 5,72 (dd, *J* = 9,0, 4,4 Hz, 2H), 5,22 (s, 2H), 3,66 (dd, *J* = 8,9, 4,0 Hz, 2H), 3,56 (dd, *J* = 8,9, 6,3 Hz, 2H), 2,10 (dtd, *J* = 10,8, 6,8, 4,0 Hz, 1H), 1,71 (s, 4H), 1,50 (s, 18H), 1,50 (s, 18H), 1,37 (s, 6H), 1,36 (s, 6H), 0,85 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H), 0,80 (s, 18H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 158,13, 155,75, 151,22, 151,20, 147,97, 142,80, 142,74, 140,05, 140,02, 129,22, 127,82, 127,75, 127,38, 126,17, 126,15, 124,13, 123,67, 123,60, 123,41, 123,36, 118,10, 117,86, 116,33, 115,44, 115,21, 112,48, 112,40, 109,37, 109,35, 69,56, 57,18, 38,21, 34,83, 32,50, 32,17, 31,93, 31,72, 31,63, 13,67 (multiplicidades debido al acoplamiento de carbono-flúor no asignado). RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -122,95 - -123,354 (m). HRMS (ESI, M + NH₄⁺): (m/z) calculado para C₈₄H₁₀₆F₂N₃O₄ 1258,815, encontrado 1258,813.

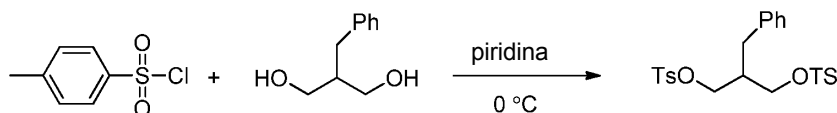


Preparación de CAT 1: A una mezcla del ligando (0,4273 g, 0,34 mmol) y ZrCl₄ (0,077 g, 0,34 mmol) suspendido en 5 ml de tolueno, se añadió, a temperatura ambiente, una disolución 3M de éter dietílico de bromuro de metilmagnesio (0,48 ml, 1,45 mmol). Durante la adición, se observó desprendimiento de gas. Después de agitar durante 1 hora (suspensión negra), se añadió hexano (10 ml) y la suspensión se filtró, dando una disolución incolora. El disolvente se eliminó a presión reducida, dando 0,4910 g de producto. Al producto se le añadieron 7 ml de tolueno y 8 ml de hexano. La disolución se filtró. El disolvente se eliminó a presión reducida, dejando un sólido blanco. A este sólido se le añadieron 3 ml de hexano y la suspensión se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. La suspensión se colocó en el congelador durante 2 horas. Se recogió un sólido blanco sobre una frita, se lavó con 2 ml de hexano frío y se secó, a presión reducida, para obtener 250 mg (54%) de producto final. RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 8,62 - 8,56 (m, 2H), 8,39 (ddd, *J* = 2,0, 1,4, 0,7 Hz, 2H), 7,68 - 7,66 (m, 4H), 7,65 - 7,60 (m, 4H), 7,44 (ddd, *J* = 8,9, 7,1, 1,9 Hz, 2H), 7,23 (dd, *J* = 13,6, 2,5 Hz, 2H), 6,96 (ddd, *J* = 8,9, 4,9, 3,1 Hz, 2H), 6,57 (dtd, *J* = 8,9, 7,4, 3,1 Hz, 2H), 5,10 (dd, *J* = 8,9, 4,9 Hz, 1H), 5,03 (dd, *J* = 8,9, 4,9 Hz, 1H), 3,87 - 3,78 (m, 1H), 3,69 (ddd, *J* = 9,6, 4,8, 0,7 Hz, 1H), 3,01 (dd, *J* = 11,3, 3,4 Hz, 1H), 2,96 (dd, *J* = 9,5, 8,1 Hz, 1H), 1,69 - 1,54 (m, 5H), 1,50 (s, 9H), 1,49 (s, 9H), 1,30 (s, 9H), 1,29 (s, 9H), 1,26 (s, 3H), 1,24 (s, 3H), 1,21 (s, 3H), 1,19 (s, 3H), 0,85 (s, 9H), 0,82 (s, 9H), 0,00 (d, *J* = 7,1 Hz, 3H), -0,74 (d, *J* = 0,4 Hz, 3H), -0,82 (d, *J* = 0,5 Hz, 3H). RMN ¹⁹F (376 MHz, C₆D₆) δ -114,76 - 114,91 (m), -115,10 - 115,23 (m).

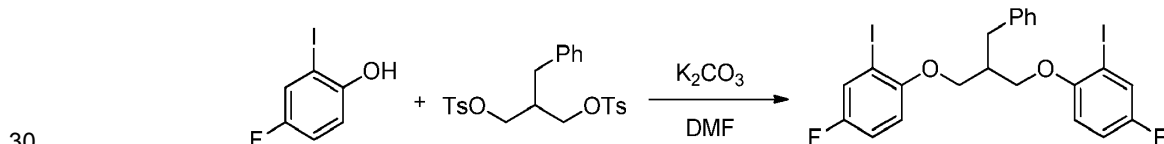


Preparación de 2-bencil-1,3-propanodiol: Un matraz de tres bocas y fondo redondo estaba equipado con una barra de agitación magnética, tabiques y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con una disolución de dietil-2-bencilmalonato (5,00 g, 20,0 mmol) en éter dietílico seco (75 ml). La disolución se enfrió a 0°C, usando un baño de agua con hielo, y se añadió lentamente una disolución 1M de hidruro de litio y aluminio, en THF (80 ml, 80,0 mmol). La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. Mientras se agitaba, se muestreó la reacción por GC/MS (0,1 ml de muestra, 1 gota de agua, diluida con acetato de etilo, filtrada) hasta su término, después de 3 horas y después de 20 horas. En ambos espectros GC/MS solo se vio el material de partida. Después de 20 horas, la reacción se enfrió a 0°C, usando un baño de agua con hielo, y se añadió lentamente agua (7,5 ml) a través de un embudo de adición. Las sales blancas que se formaron se separaron por filtración al vacío, a través de una capa de celita. La celita se lavó con éter dietílico (3 x 50 ml). El filtrado se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria, para proporcionar un producto bruto como un aceite amarillo (2,09 g). La capa de celita se lavó una vez más con éter dietílico (3 x 50 ml), para eliminar cualquier producto bruto

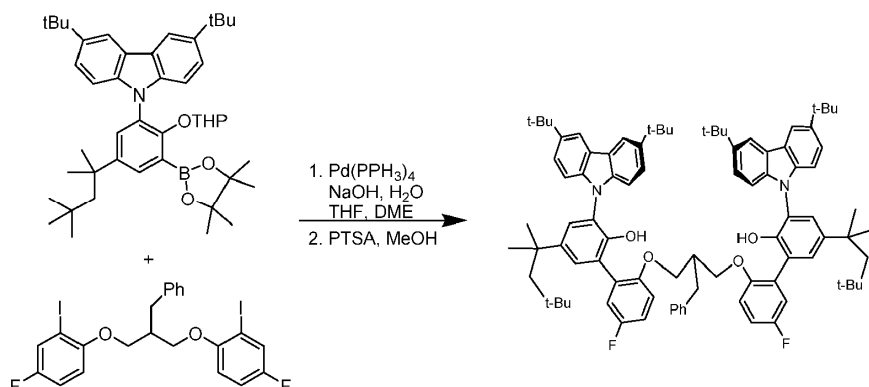
que pudiera haber quedado atrapado. El filtrado se añadió al aceite y la disolución se concentró por evaporación rotatoria, para proporcionar un bruto como un aceite amarillo (2,31 g). El aceite fue analizado por NMR ¹H. El aceite se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos, en acetato de etilo, y se purificó por cromatografía en columna, usando un gradiente de acetato de etilo al 70% en hexanos, hasta que el producto eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria, para proporcionar el producto como un sólido blanco. Para eliminar los restos de acetato de etilo y hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria, para proporcionar un sólido blanco (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 1,25 g (37,8%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7,28 – 7,22 (m, 2H), 7,20 – 7,12 (m, 3H), 3,69 (dt, *J* = 10,7, 4,3 Hz, 2H), 3,57 (dt, *J* = 10,9, 6,9, 4,4 Hz, 2H), 3,51 (t, *J* = 4,8 Hz, 2H), 2,55 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H), 1,98 (ddp, *J* = 10,5, 7,2, 3,7 Hz, 1H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 139,95, 129,04, 128,48, 126,16, 77,48, 77,16, 76,84, 64,73, 43,96, 34,31.



Preparación de 2-bencilpropano-1,3-diilbis(4-metilbencenosulfonato): Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, tabiques y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con una disolución de 2-bencil-1,3-propanodiol (1,1700 g, 7,039 mmol) en piridina seca (5 ml). La disolución se enfrió a 0 °C, usando un baño de agua con hielo, y se añadió lentamente una disolución de cloruro de *para*-toluensulfonilo (2,96 g, 15,5 mmol) en piridina seca (7 ml). La disolución amarilla, con precipitado, se agitó a 0°C durante 4 horas y se dejó durante la noche en el refrigerador. Mientras se agitaba a 0°C durante 4 horas, la reacción se muestreó por GC/MS (0,1 ml de muestra, diluida con acetato de etilo, filtrada) hasta su término, después de 1,5 horas y después de 4 horas. La reacción se sacó del refrigerador y se vertió en ácido clorhídrico acuoso 3N (100 ml) enfriado con hielo. El producto se desprendió de la disolución como un sólido blanco, mientras se agitaba. La mezcla se dejó que se calentase a temperatura ambiente. El sólido se recogió por filtración al vacío y se lavó con agua (2 x 25 ml). El sólido se disolvió en diclorometano, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria, para proporcionar un aceite amarillo turbio, como un producto bruto que eventualmente se convirtió en un sólido, mientras permanecía sobre la mesa durante 1-2 horas. El sólido se recrystalizó en etanol absoluto, se recogió por filtración a vacío y se secó a alto vacío, para proporcionar 2,07 g (62,3%). RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ 7,73 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H), 7,34 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H), 7,22 – 7,15 (m, 3H), 6,98 – 6,91 (m, 2H), 3,98 (dd, *J* = 9,9, 4,7 Hz, 2H), 3,89 (dd, *J* = 9,9, 5,8 Hz, 2H), 2,58 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,47 (s, 6H), 2,30 – 2,20 (m, 1H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 144,97, 137,18, 132,23, 129,86, 128,75, 128,47, 127,77, 126,51, 68,12, 39,86, 33,03, 21,54.

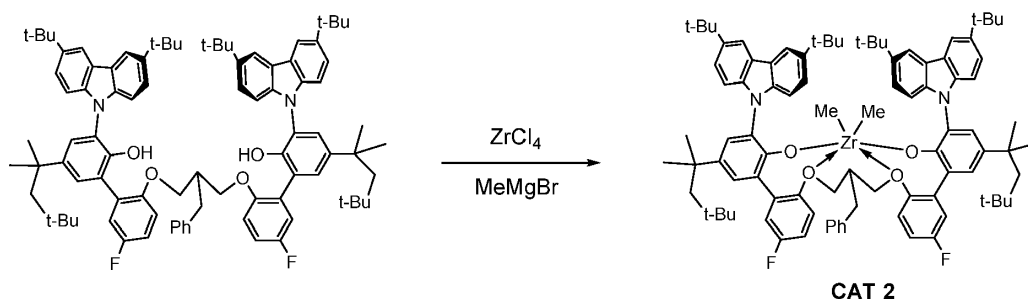


Preparación de 4,4'-((2-bencilpropano-1,3-diil)bis(oxi))bis(1-fluoro-3-yodobenceno): Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, tabiques, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó en atmósfera de nitrógeno y se cargó con *N,N*-dimetilformamida (34 ml), 4-fluoro-2-yodofenol (2,00 g, 8,41 mmol), 2-bencilpropano-1,3-diil bis(4-metilbencenosulfonato) (1,995 g, 4,203 mmol) y carbonato de potasio (2,3256 g, 16,827 mmol). Esta mezcla agitada se calentó a 100 °C y se muestreó mediante análisis GC/MS (0,1 ml de muestra diluida en *N,N*-dimetilformamida) hasta su término, después de 1 hora y 3 horas. Después de 3 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se concentró hasta sequedad mediante evaporación rotatoria, se recogió en una mezcla 50:50 de diclorometano: agua (8,5 ml:8,5 ml) y se extrajo con tres porciones de diclorometano de 17 ml. Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con hidróxido de sodio acuoso 2N (67 ml), agua (67 ml) y después salmuera (67 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró a través de una capa de gel de sílice por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria, para proporcionar un producto bruto como un aceite naranja (2,2260 g). El aceite se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos con algo de acetato de etilo, y se purificó por cromatografía en columna, usando un gradiente de diclorometano al 5-10% en hexanos para 2 volúmenes de columna, después diclorometano al 10% en hexanos, hasta que el producto eluyó. Las fracciones puras se combinaron, y se concentraron por evaporación rotatoria, para proporcionar el producto como un aceite transparente. Para eliminar trazas de hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria, hasta un aceite transparente (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío, para proporcionar 1,60 g (62,9%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7,48 (dd, *J* = 7,6, 3,0 Hz, 2H), 7,32 – 7,19 (m, 5H), 6,98 (dddd, *J* = 9,0, 7,9, 3,0, 0,3 Hz, 2H), 6,71 (dd, *J* = 9,0, 4,6 Hz, 2H), 4,15 (dd, *J* = 9,0, 4,7 Hz, 2H), 4,07 (dd, *J* = 9,0, 5,9 Hz, 2H), 3,04 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,61 (ttt, *J* = 7,6, 5,8, 4,6 Hz, 1H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 157,95, 155,52, 153,77, 153,75, 139,14, 129,18, 128,54, 126,36, 126,03, 125,78, 115,71, 115,50, 115,49, 112,12, 112,04, 85,89, 85,81, 68,66, 40,99, 34,23. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -122,16 – 122,24 (m).



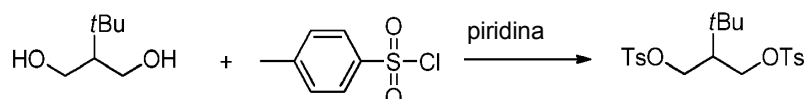
Preparación de 6',6'''-((2-bencilpropano-1,3-diil)bis(oxi))bis(3-(3,6-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol):

Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, tabiques, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó en atmósfera de nitrógeno y se cargó con 3,6-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 (3,696 g, 5,328 mmol), 1,2-dimetoxietano (66 mL), una disolución de hidróxido de sodio (0,7122 g, 17,81 mmol) en agua (19 mL), tetrahidrofurano (22 mL) y 4,4'-((2-bencilpropano-1,3-diil)bis(oxi))bis(1-fluoro-3-yodobenceno) (1,536 g, 2,534 mmol). La disolución se agitó y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos, después se añadió tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (0,2157 g, 0,1866 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 85 °C durante 24 horas. Durante las 24 horas, se formó un precipitado. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado se aisló por filtración a vacío y se secó a alto vacío, durante aproximadamente una hora, para proporcionar un ligando protegido bruto como un sólido blanquecino. El ligando se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (100 ml) y metanol (100 ml), y después se calentó a 60°C. En este momento, el ligando no estaba completamente disuelto. A la mezcla, se le añadió PTSA (0,6679 g, 3,511 mmol), hasta que la mezcla se volvió ácida de acuerdo con el papel de pH. A la reacción se le añadió cloroformo (30 ml) para ayudar a disolver el ligando. En este momento, el ligando aún no estaba completamente disuelto. Mientras se agita durante la noche, el ligando finalmente se disolvió por completo. Después de agitar durante la noche, el ligando se analizó por TLC hasta su término. El análisis de TLC mostró un desplazamiento en la ubicación del ligando, lo que significaba que la desprotección se había completado. El ligando se concentró por evaporación rotatoria, para proporcionar un sólido blanquecino, y se analizó mediante RMN ¹H. El ligando se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria, para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla en polvo se cargó en un sistema COMBIFLASH ISCO, que se ejecutó usando una "columna Grace de 330 g" y un gradiente de acetato de etilo al 2-5% en hexanos, hasta que el producto eluyó. Las fracciones se analizaron por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria, para proporcionar el producto como un sólido blanquecino. Para eliminar las trazas de acetato de etilo, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria, para proporcionar un sólido blanquecino (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 2,48 g (74,4%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8,21 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H), 8,20 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H), 7,37-7,35 (m, 4H), 7,31 (dd, *J* = 8,6, 1,9 Hz, 2H), 7,23 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,19-7,17 (m, 3H), 7,00 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 6,97 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 6,94 - 6,91 (m, 2H), 6,88 (dd, *J* = 8,7, 3,1 Hz, 2H), 6,31 (td, *J* = 8,5, 3,1 Hz, 2H), 5,58 - 5,44 (m, 2H), 5,11 (s, 2H), 3,68 - 3,58 (m, 2H), 3,57 - 3,46 (m, 2H), 2,47 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 2,25-2,16 (ancho m, 1H), 1,69 (s, 4H), 1,45 (s, 18H), 1,42 (s, 18H), 1,35 (s, 6H), 1,33 (s, 6H), 0,76 (s, 18H). RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -123,58 - 123,63 (ancho m). HRMS (ESI, M + NH₄⁺): (*m/z*) calculado para C₉₀H₁₁₀F₂N₃O₄ 1335,846, encontrado 1335,848.

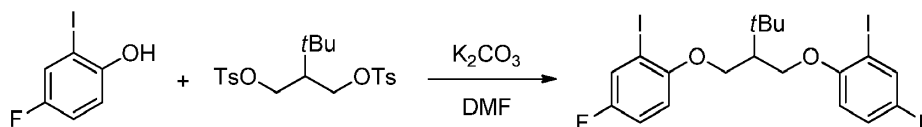


Preparación de CAT 2: A una mezcla del ligando (0,416 g, 0,32 mmol) y ZrCl₄ (0,070 g, 0,32 mmol) suspendido en tolueno (8 ml), se añadió una disolución 3M de éter dietílico de MeMgBr (0,44 ml, 1,32 mmol). La suspensión se volvió negra en 5 minutos. Después de agitar durante 1,5 horas, a temperatura ambiente, el disolvente se eliminó a presión reducida. Al residuo se le añadió hexano (20 ml) y la suspensión resultante se agitó durante 10 minutos y después se filtró, dando una disolución incolora. El disolvente se eliminó a presión reducida, dejando 0,363 mg (79,8%) de producto. RMN ¹H (400 MHz, benceno-*d*₆) δ 8,59 (t, *J* = 1,3 Hz, 1H), 8,56 - 8,50 (m, 1H), 8,38 (dd, *J* = 2,0, 0,7 Hz, 1H), 8,36 (dd, *J* = 2,0, 0,7 Hz, 1H), 7,70 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H), 7,68 - 7,62 (m, 3H), 7,62 (dd, *J* = 5,7, 0,6 Hz, 1H), 7,60

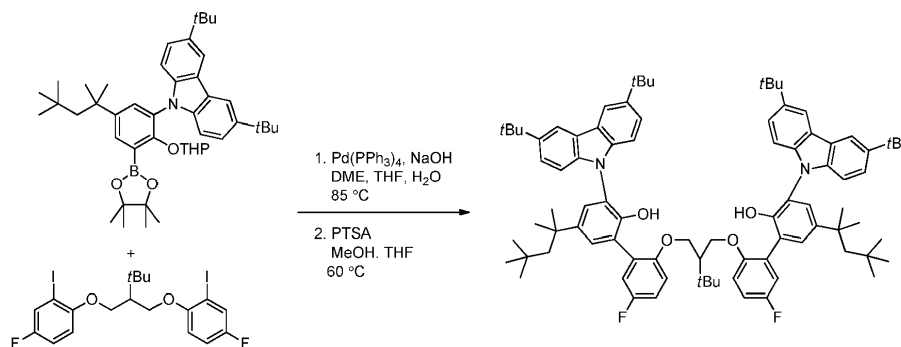
(dd, $J = 5,7, 0,6$ Hz, 1H), 7,45 (dd, $J = 4,2, 1,9$ Hz, 1H), 7,43 (dd, $J = 4,2, 1,9$ Hz, 1H), 7,39 - 7,35 (m, 2H), 7,33 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H), 7,10 - 7,04 (m, 2H), 7,04 - 6,99 (m, 3H), 6,66 - 6,61 (m, 2H), 6,61 - 6,52 (m, 2H), 5,02 (ddd, $J = 10,5, 8,9, 4,8$ Hz, 2H), 4,06 (dd, $J = 11,1, 9,3$ Hz, 1H), 3,96 (dd, $J = 10,0, 4,1$ Hz, 1H), 3,28 - 3,16 (m, 2H), 1,92 - 1,79 (m, 2H), 1,71 - 1,61 (m, 1H), 1,61 - 1,57 (m, 4H), 1,51 (s, 9H), 1,46 (s, 9H), 1,31 (s, 6H), 1,29 (s, 18H), 1,26 (s, 3H), 1,23 (s, 3H), 0,82 (s, 9H), 0,80 (s, 9H), -0,75 (s, 3H), -0,83 (s, 3H). RMN ^{13}C (101 MHz, benceno- d_6) δ 160,08 (d, $J = 246,1$ Hz), 159,97 (d, $J = 245,7$ Hz), 154,10, 154,07, 151,32 (d, $J = 2,5$ Hz), 150,80 (d, $J = 2,5$ Hz), 142,77, 142,66, 142,42, 142,28, 141,23, 140,97, 140,06, 140,03, 139,67, 139,59, 137,34, 134,39 (d, $J = 8,1$ Hz), 134,02 (d, $J = 8,0$ Hz), 129,39 (d, $J = 1,3$ Hz), 129,24 (d, $J = 1,1$ Hz), 128,58, 128,46, 128,08, 126,99, 126,92, 126,78, 124,86, 124,78, 124,68, 124,58, 123,73 (d, $J = 8,6$ Hz), 123,47 (d, $J = 8,7$ Hz), 122,99, 122,87, 122,53, 122,44, 117,97 (d, $J = 23,3$ Hz), 117,79 (d, $J = 23,3$ Hz), 116,69, 116,54, 115,92 (d, $J = 5,2$ Hz), 115,82 - 115,49 (m), 112,20, 111,99, 108,77, 108,60, 79,48, 78,63, 56,91, 56,65, 42,84, 42,74, 40,18, 37,95, 34,89, 34,61, 34,54, 34,38, 32,19, 32,00, 31,96, 31,86, 31,75, 31,68, 31,66, 31,13, 31,05. RMN ^{19}F (376 MHz, benceno- d_6) δ -114,91 -115,10 (m), -115,28 -115,43 (m).



Preparación de bis(4-metilbencenosulfonato) de 2-(terc-butil)propan-1,3-diolo: En un matraz de fondo redondo, bajo atmósfera de nitrógeno, se añadió, gota a gota una disolución de 2-(terc-butil)propan-1,3-diol (5,000 g, 37,821 mmol), en piridina anhidra (12 ml) durante un periodo de 2 horas, a una disolución de cloruro de *p*-toluensulfonilo (17,323 g, 90,772 mmol), en piridina anhidra (50 ml), que se enfrió a 0 °C. La reacción se agitó durante 4 horas adicionales, se colocó en el congelador durante la noche y después se vertió en 500 ml de agua con hielo. El producto sólido se recogió por filtración, se lavó con agua, ácido sulfúrico diluido (10%), carbonato de sodio diluido (1 M) y nuevamente con agua. Este producto húmedo se recristalizó en éter y se secó para proporcionar 11,15 g (66,9%). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,67 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H), 7,28 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 4,07 (dd, $J = 10,1, 3,9$ Hz, 2H), 3,98 (dd, $J = 10,1, 6,3$ Hz, 2H), 2,37 (s, 6H), 1,62 (tt, $J = 6,3, 3,9$ Hz, 1H), 0,79 (s, 9H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 144,82, 132,26, 129,75, 127,61, 66,97, 46,71, 31,74, 27,94, 21,41.

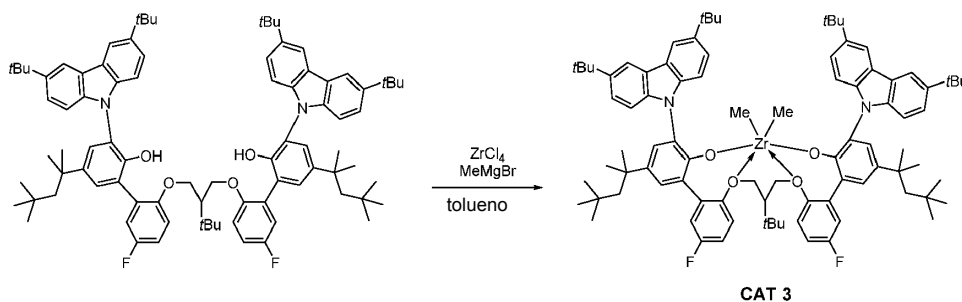


Preparación de 4,4'-((2-(terc-butil)propan-1,3-diil)bis(oxi))bis(1-fluoro-3-yodobenceno): A un matraz de fondo redondo, en atmósfera de nitrógeno, se añadió 4-fluoro-2-yodofenol (6,000 g, 25,21 mmol), carbonato de potasio (6,968 g, 50,42 mmol), 2-(terc-butil)propan-1,3-diil bis(4-metilbencenosulfonato) (5,552 g, 12,605 mmol) y *N,N*-dimetilformamida (100 ml). La reacción se calentó durante 60 minutos, a 100 °C, y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se concentró hasta sequedad, y el residuo se recogió en una mezcla 50/50 de cloruro de metileno/agua, y se extrajo en cloruro de metileno. Las fases orgánicas se lavaron con hidróxido de sodio 2N, salmuera, agua, y se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se concentraron, para proporcionar 4,73 g (65,6%) del producto, como un aceite ligeramente amarillo, muy viscoso. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,45 (dd, $J = 7,6, 3,0$ Hz, 2H), 7,01 (ddd, $J = 9,0, 7,8, 3,0$ Hz, 2H), 6,83 (dd, $J = 9,0, 4,6$ Hz, 2H), 4,35 - 4,26 (m, 4H), 2,08 (tt, $J = 5,8, 4,4$ Hz, 1H), 1,16 (s, 9H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 157,86, 155,44, 154,24, 154,22, 126,04, 125,79, 115,63, 115,39, 112,30, 112,22, 85,80, 85,71, 67,40, 47,69, 31,92, 29,09. RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) δ -122,51 (td, $J = 7,7, 4,8$ Hz).

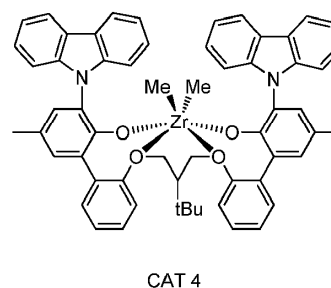
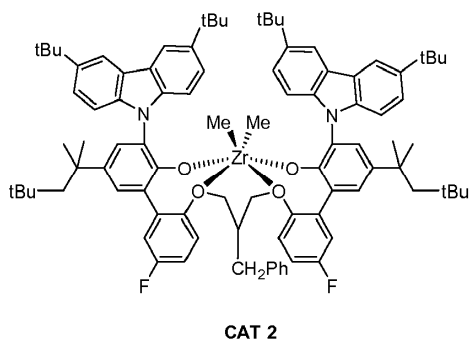
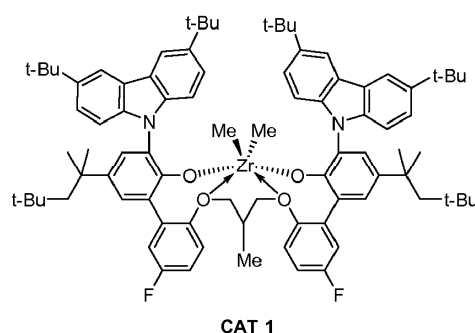
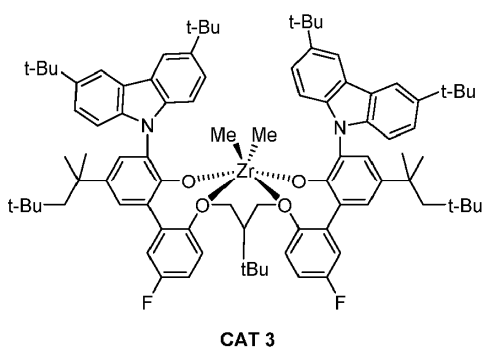
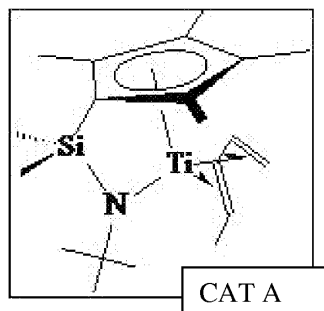
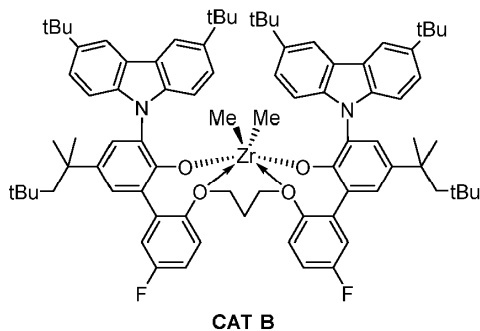


Preparación de 6',6'''-((2-(terc-butil)propan-1,3-diil)bis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol): A 1,2-dimetoxietano (69 ml), se añadió 3,6-di-terc-butil-9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-ilo)fenil)-9H-carbazol (4,00 g, 5,650 mmol), 4,4'-((2-(terc-butil)propano-1,3-diil)bis(oxi))bis(1-fluoro-3-yodobenceno) (1,583 g, 2,684 mmol), una disolución de hidróxido de sodio (0,678 g, 16,950) en 16 ml de agua y tetrahidrofurano (40 ml). La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos. Después se añadió

tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) (0,130 g, 0,1130 mmol), y la mezcla se calentó a 85°C durante la noche. Se usó RMN ¹⁹F para determinar la finalización de la reacción. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La reacción se concentró, el residuo se recogió en cloruro de metileno (200 ml), se lavó con salmuera (200 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una capa de gel de sílice y se concentró para proporcionar el ligando bruto protegido. Al ligando bruto se añadió tetrahidrofurano (50 ml), metanol (50 ml) y aproximadamente 100 mg de ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado. La disolución se calentó a 60 °C durante la noche, después se dejó enfriar a temperatura ambiente y se concentró. El ligando bruto se recogió en cloruro de metileno (100 ml), se lavó con salmuera (100 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una capa de sílice y después se concentró, para proporcionar el ligando como un polvo cristalino marrón. El sólido se purificó por cromatografía en columna en un instrumento ISCO Combi flash, usando un cartucho Grace Reveleris de 330 g, y eluyendo con un "gradiente de cloruro de metileno al 20-30% en hexanos", para proporcionar 2,02 g (58,6%) de producto como sólido cristalino blanco. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8,36 (t, *J* = 1,5 Hz, 4H), 7,54 (ddd, *J* = 13,5, 8,6, 1,9 Hz, 4H), 7,47 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,28 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,15 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,08 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 6,94 (dd, *J* = 8,7, 3,2 Hz, 2H), 6,40 - 6,30 (m, 2H), 5,68 - 5,55 (m, 2H), 5,21 (s, 2H), 3,89 - 3,76 (m, 4H), 1,78 (s, 4H), 1,76 - 1,68 (m, 1H), 1,58 (s, 18H), 1,58 (s, 18H), 1,44 (s, 6H), 1,41 (s, 6H), 0,88 (s, 9H), 0,87 (s, 18H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 157,91, 155,53, 151,14, 151,12, 147,84, 142,79, 142,77, 139,98, 139,94, 129,10, 127,57, 127,49, 127,26, 126,31, 123,96, 123,59, 123,50, 123,36, 123,28, 117,97, 117,73, 116,29, 116,21, 115,32, 115,09, 112,00, 111,91, 109,39, 109,24, 65,77, 56,98, 47,47, 38,15, 34,79, 34,77, 32,42, 32,10, 31,91, 31,77, 31,65, 31,55, 28,79. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -123,77 (s ancho). HRMS (ESI, M + NH₄⁺): (*m/z*) calculado para C₈₇H₁₁₂F₂N₃O₄ 1300,862, encontrado 1300,861.



Preparación de CAT3: En la caja de manipulación con gunates se combinaron 0,21 ml de MeMgBr (3,0M en éter, 0,64 mmol) con 10 ml de tolueno y se enfrió a -30 °C. A esto se añadió ZrCl₄ (0,035 g, 0,15 mmol), y la mezcla se dejó agitar durante 5 minutos, tiempo durante el cual se volvió gris/negra. En este punto, se añadió lentamente como un sólido el ligando (0,20 g, 0,15 mmol). El enfriamiento se eliminó y la mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la mezcla se filtró a través de un filtro de jeringa de PTFE de 0,45 micras. El filtrado se secó *in vacuo*. Los residuos se disolvieron en 5 ml de una combinación de tolueno/hexanos 50/50 y se filtraron a través de un filtro de jeringa de PTFE de 0,45 micras y los volátiles se eliminaron *in vacuo*. Rendimiento: 0,11 g (50%). Se preparó una muestra de RMN en C₆D₆. RMN ¹H (C₆D₆, 400 MHz, RT): 8,60 ppm (m, 2H), 8,38 (dd, *J* = 6,9 Hz, 1,9 Hz, 2H), 7,64 (m, 8H), 7,45 (ddd, *J* = 8,8 Hz, 5,5 Hz, 1,9 Hz, 2H), 7,25 (dd, *J* = 10,4 Hz, 2,5 Hz, 2H), 6,99 (ddd, *J* = 8,6 Hz, 5,2 Hz, 3,1 Hz), 6,58 (dddd, *J* = 30,8 Hz, 8,9 Hz, 7,3 Hz, 3,2 Hz, 2H), 5,23 (dd, *J* = 8,9 Hz, 4,8 Hz, 1H), 5,02 (dd, *J* = 8,9 Hz, 4,9 Hz, 1H), 4,24 (dd, *J* = 11,5 Hz, 10,0 Hz, 1H), 4,04 (dd, *J* = 9,4 Hz, 5,9 Hz, 1H), 3,47 (dd, *J* = 11,5 Hz, 3,0 Hz, 1H), 3,31 (dd, *J* = 9,5 Hz, 7,7 Hz, 1H), 1,60 (m, 5H), 1,50 (s, 9H), 1,46 (s, 9H), 1,30 (s, 18H), 0,90 (s, 3H), 0,88 (s, 6H), 0,86 (s, 3H), 0,85 (s, 9H), 0,82 (s, 9H), 0,29 (s, 9H), -0,68 (s, 3H), -0,86 (s, 3H). RMN ¹³C-{¹H} (C₆D₆, 100 MHz, RT): 160,5 ppm (d, *J* = 246 Hz), 160,4 (d, *J* = 246 Hz), 154,4, 154,1, 151,9 (d, *J* = 2,4 Hz), 150,8 (d, *J* = 2,4 Hz), 143,0, 142,8, 142,8, 141,6, 141,4, 140,5, 140,3, 140,0, 135,2 (d, *J* = 7,7 Hz), 134,7 (d, *J* = 7,7 Hz), 130,0, 129,5, 129,3, 128,5, 127,6, 127,5, 127,0, 125,4, 125,1 (d, *J* = 8,7 Hz), 125,1, 125,0, 125,0, 124,0 (d, *J* = 8,7 Hz), 123,2, 122,9, 122,7, 118,4 (d, *J* = 8,8 Hz), 118,2 (d, *J* = 8,8 Hz), 117,2, 117,0, 116,3 (d, *J* = 23,0 Hz), 115,9 (d, *J* = 23,0 Hz), 115,9, 115,9, 112,7, 112,5, 108,9, 108,8, 79,2, 77,9, 56,7, 56,7, 47,9, 43,3, 42,6, 38,3, 38,2, 35,0, 34,9, 34,7, 32,5, 32,5, 32,3, 32,3, 32,2, 32,1, 32,0, 31,9, 31,5, 31,2, 27,0, 23,0, 14,3. RMN ¹⁹F-{¹H} (C₆D₆, 376 MHz, RT): -114,5 - 115,3 ppm (m).

Estructuras complejas de metal de transición**5 Cocatalizadores**

Cocat1: (tris-pentafluorofenil borano) - Suministrado por Boulder Scientific.

Cocat2: (metaluminoxano modificado) (MMAO-3A) - Suministrado por Akzo-Nobel.

Cocat3: (tetrakis-pentafluorofenilborato de bis-sebo halogenado alquilmetilamonio) - Suministrado por Boulder Scientific.

10 Etileno1- Procedimiento de polimerización de octeno en discontinuo

Se cargó un reactor discontinuo de 9,09 litros (2 galones) con 1300 g de disolvente ISOPAR-E y se fijaron cantidades de 1-octeno e hidrógeno. El reactor se presurizó después con etileno a la presión deseada. Los componentes del catalizador se mezclaron en una caja seca y después se añadieron al reactor mediante una bomba. Al final de la reacción, el contenido del reactor se vertió en un recipiente de recolección, se secó en un horno de vacío y se recogió para su posterior análisis. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

El correspondiente complejo de metal de transición actual, CAT A, produjo el intervalo deseado de peso molecular de los materiales (MW de 18000 a 22000 g/mol), usando de 30 a 50 mmoles de adición de hidrógeno, y a temperaturas de polimerización relativamente bajas (120-130 °C). Un catalizador de bis-fenil-fenoxi con enlace puente C3 sin sustituir, CAT B, requería de 200 a 300 mmoles de hidrógeno para obtener el mismo intervalo de peso molecular a temperaturas elevadas.

Para los cuatro complejos de metales de transición inventivos (CAT 1, CAT 2, CAT 3 y CAT 4), los bajos pesos moleculares deseados y las bajas densidades se lograron utilizando una adición de hidrógeno de 0 a 80 mmol y a temperaturas significativamente más altas (175-179 °C).

Tabla 1 (complejos comparativos de metales de transición, CAT A y CAT B)

ensayo	Temp. (°C)	Complejo de metal	Cocatalizador	ISOPAR (g)	Presión C2 (MPa) ((PSI))	Hidrógeno (mmol)	Octeno (g)	Eficiencia gPE/gM	Mw g/mol	Mn g/mol	Mw/Mn	Densidad g/cc
1	128,2	CAT A	Cocat1/Cocat2	1331	2,22 (321,5)	30	280,5	249992	23,678	11857	2,00	
2	129,6	CAT A	Cocat1/Cocat2	1338	2,23 (324)	40	280,1	236,677	20245	10400	1,95	0,8776
3	129,4	CAT A	Cocat1/Cocat2	1339	2,22 (321,5)	50	280,2	204032	16345	8243	1,98	
4	129	CAT A	Cocat1/Cocat2	1333,5	2,22 (322,1)	60,1	281,1	166689	14615	7155	204	
5a	171,3	CAT B	Cocat3/Cocat2	1335,8	3,14 (455,7)	200,1	371,4	1769736	20921	9725	2,15	
6a	171,5	CAT B	Cocat3/Cocat2	1337,3	3,18 (461,5)	300,1	370	1667313	16584	7293	2,27	0,879
7a	170	CAT B	Cocat3/Cocat2	1330	2,96 (430)	400	370	1583580	13264	5689	2,33	

Tabla 2 (Complejos de metales de transición inventivos, CAT 1, CAT 2, CAT 3, CAT 4)

Ensayo	Temperatura (C)	Complejo de metal	Cocatalizador	ISOPAR (g)	Presión C2 (MPa) ((PSI))	Hidrógeno (mmol)	Octeno (g)	Eficiencia gPE/gM	Mw g/mol	Mn g/mol	Densidad g/cc
43	177,5	CAT 1	Cocat3/Cocat2	1332,1	3,09 (448,7)	0	331,4	3014226	21836	10986	
44	176,8	CAT 1	Cocat3/Cocat2	1335,3	3,00 (453,8)	20	331,7	1961136	20900	10598	
45	178,1	CAT 1	Cocat3/Cocat2	1330,2	3,14 (455,7)	40	332,1	1764375	19449	9770	0,8852
46	177,7	CAT 1	Cocat3/Cocat2	1331,2	3,11 (451,3)	80,1	330,9	1471411	17497	9005	
51	175,9	CAT 2	Cocat3/Cocat2	1336,5	3,11 (451,3)	0	330,8	463527	18223	9451	
52	177,9	CAT 2	Cocat3/Cocat2	1338,6	3,09 (448,7)	20	330,2	464508	17120	8630	
53	176,7	CAT 2	Cocat3/Cocat2	1338,1	3,02 (437,3)	40	330,4	600191	15891	7677	0,8772
54	176,5	CAT 2	Cocat3/Cocat2	1332,6	3,02 (437,9)	80,1	330,8	464436	14018	6842	
59	175,7	CAT 3	Cocat3/Cocat2	1339,1	3,10 (449,6)	0	330,7	541024	26122	12375	
60	177,9	CAT 3	Cocat3/Cocat2	1330,8	3,08 (446,4)	20	330,2	576539	23705	11774	
61	176,1	CAT 3	Cocat3/Cocat2	1334,6	3,03 (440,1)	40	330,1	503913	20741	10356	0,8743
62	178,2	CAT3	Cocat3/Cocat2	1334,4	3,09 (447,7)	80,1	330,1	523351	17365	8511	
67	177,2	CAT 4	Cocat3/Cocat2	1337	3,28 (476,1)	0	331,1	1097467	24774	12641	
68	178	CAT 4	Cocat3/Cocat2	1332,5	3,33 (482,5)	20	330,2	1028438	22431	11742	
69	174,7	CAT 4	Cocat3/Cocat2	1338,1	3,04 (440,4)	40	330,1	828801	20473	9956	0,8746
70	178	CAT 4	Cocat3/Cocat2	1334,5	3,10 (449,4)	80,1	330,1	746047	17062	8035	

5 Polimerizaciones continuas

10 Todos los experimentos continuos se realizaron en un reactor de tanque agitado con camisa, de 5 litros y lleno de líquido, clasificado para 5 MPa (50 bar) y 250 °C. Etileno, disolvente, hidrógeno y octeno se mezclaron en una línea de alimentación y se alimentaron al fondo del reactor, de manera continua, en las cantidades enumeradas en las Tablas 3A y 4A. Los catalizadores y los componentes del cocatalizador se bombearon al reactor a través de líneas separadas. Las cantidades de componentes catalizadores añadidos se controlaron para convertir el 92% del etileno alimentado al reactor, medido por FTIR en la línea de salida del reactor. La temperatura del reactor se controló, hasta el punto de ajuste deseado, mediante una camisa externa calentada con aceite caliente. Al salir del reactor, la mezcla disolvente/polímero se precalentó, antes de entrar en los desvolatilizadores, en los que se eliminaron el disolvente y los monómeros no convertidos. El polímero seco final se recogió en recipientes y se analizó para determinar la densidad del polímero, la viscosidad y el peso molecular. Véanse las Tablas 3B y 4B para las propiedades del polímero.

15

ES 2 769 005 T3

Tabla 3A (Complejos de metales de transición comparativos, CAT A y CAT B)

Temperatura. (°C)	Complejo de metal	cocatalizadores	ISOPAR-E (kg/h)	C2 (kg/h)	Hidrógeno (ml/min) *	Octeno (kg/h)	Eficiencia (gPE/gmetal)
130	CAT A	Cocat1/Cocat2	18,9	2,35	55	2,4	370000
130	CAT A	Cocat1/Cocat2	18,95	2,35	27	2,2	390000
170	CAT B	Cocat3/Cocat2	18,2	2,35	150	2,9	3010000
190	CAT B	Cocat3/Cocat2	17,9	2,35	135	3,1	1320000
170	CAT B	Cocat3/Cocat2	17,8	2,35	210	3,4	5680000
190	CAT B	Cocat3/Cocat2	17,5	2,35	170	3,6	3840000

* ml/min estándar

Tabla 3B (Complejos de metales de transición comparativos, CAT A y CAT B)

Temperatura. (°C)	Complejo de metal	COCAT	Viscosidad (cP)	Densidad g/cc	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	MWD
130	CAT A	Cocat1/Cocat2	8250	0,8712	19022	7663	2,48
130	CAT A	Cocat1/Cocat2	14222	0,8741	21238	8518	2,49
170	CAT B	Cocat3/Cocat2	20000	0,8758	24474	8617	2,84
190	CAT B	Cocat3/Cocat2	19631	0,8759	28988	8722	3,32
170	CAT B	Cocat3/Cocat2	8540	0,8705	19980	8020	2,49
190	CAT B	Cocat3/Cocat2	8702	0,8702	20001	6800	2,94

Tabla 4A Complejos de metales de transición inventivos, CAT 1, CAT 3)

Temperatura. (°C)	Complejo de metal	cocatalizadores	ISOPAR-E (kg/h)	C2 (kg/h)	Hidrógeno (ml/min) *	Octeno (kg/h)	Eficiencia (gPE/gmetal)
190	CAT 1	Cocat3/Cocat2	17,7	2,35	0	2,9	4950000
170	CAT 1	Cocat3/Cocat2	18,2	2,35	30,6	2,65	9030000
170	CAT 1	Cocat3/Cocat2	17,5	2,35	52	2,95	8530000
190	CAT 1	Cocat3/Cocat2	17,3	2,35	10	3,15	4260000
190	CAT 3	Cocat3/Cocat2	18,15	2,35	50	2,85	3370000
170	CAT 3	Cocat3/Cocat2	17,8	2,35	85	2,65	4000000
170	CAT 3	Cocat3/Cocat2	18	2,35	60	2,42	5330000
190	CAT 3	Cocat3/Cocat2	17,83	2,35	30	2,58	3550000

* ml/min estándar

Tabla 4B Complejos de metales de transición inventivos, CAT 1, CAT 3)

Temperatura. (C)	Complejo de metal	de cocatalizadores	Viscosidad (cP)	Densidad g/cc	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	MWD
190	CAT 1	Cocat3/Cocat2	16000	0,8746	23406	7388	3,17
170	CAT 1	Cocat3/Cocat2	17900	0,8746	24169	7511	3,22
170	CAT 1	Cocat3/Cocat2	8230	0,8692	20542	6554	3,13
190	CAT 1	Cocat3/Cocat2	8550	0,8695	21216	6371	3,33
190	CAT 3	Cocat3/Cocat2	8100	0,8699	20765	7021	2,96
170	CAT 3	Cocat3/Cocat2	7800	0,8702	20416	8096	2,52
170	CAT 3	Cocat3/Cocat2	17600	0,8733	23540	9058	2,60
190	CAT 3	Cocat3/Cocat2	16200	0,8737	23435	8064	2,91

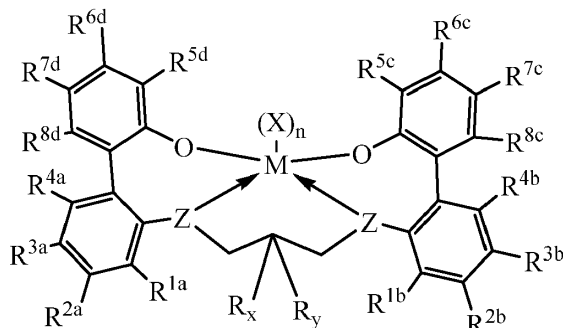
5 Las polymerizaciones comparativas usando CAT A fueron capaces de producir polímeros a base de etileno de bajo peso molecular (por ejemplo, $\leq 20,000$ cP a 177 °C), y bajas densidades (por ejemplo, <0.90 g/cc), usando niveles razonables de hidrógeno y comonómero, pero solo a bajas temperaturas del reactor (<150 °C). A temperaturas elevadas, la eficiencia del catalizador cae demasiado baja para ser comercialmente factible. Las polymerizaciones comparativas usando CAT B, que no contiene sustituyentes alquilo en el enlace puente C3, fueron capaces de producir los polímeros a base de etileno de bajo peso molecular deseados, a temperatura elevada con buena eficacia del catalizador; sin embargo, se requerían niveles significativamente más altos de hidrógeno, en comparación con las

10 polymerizaciones de la invención. En algunos casos, el nivel de hidrógeno necesario era superior a cinco veces el necesario para una polymerización inventiva correspondiente.

15 Las polymerizaciones de la invención que usan CAT 1 o CAT 3 fueron capaces de producir los polímeros a base de etileno de bajo peso molecular deseados a altas temperaturas del reactor y con una excelente eficiencia del catalizador. Se requirieron niveles muy razonables de hidrógeno y octeno, similares a los necesarios para las polymerizaciones comparativas que usan CAT A.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho proceso polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonomero, en presencia de al menos un complejo molecular de metal de transición seleccionado de Fórmula 1:



(Fórmula 1)

en donde M es titanio, circonio o hafnio, cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +4;

X y n se seleccionan de modo que el complejo metal-ligando sea neutro;

cada resto Z es, independientemente, -O-, -S-, -N [hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]-, o -P[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]-;

R_x se selecciona de lo siguiente: un hidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o sin sustituir; un heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o sin sustituir: -Si(R^C)₃, -OSi(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -OCF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un halógeno o un hidrógeno; y en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir, o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir;

R_y se selecciona de lo siguiente: un hidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o sin sustituir; un heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o sin sustituir; -Si(R^C)₃, -OSi(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -OCF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un halógeno o un hidrógeno; y en donde cada R^C es independientemente hidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir, o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir; y

en donde, cuando R_x es hidrógeno, R_y no es hidrógeno, y cuando R_y es hidrógeno, R_x no es hidrógeno; y

en donde R_x y R_y pueden formar opcionalmente una estructura de anillo; y

en donde R^{1a}, R^{2a}, R^{3a}, R^{4a}, R^{1b}, R^{2b}, R^{3b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d} y R^{8d} cada uno, independientemente, se selecciona de lo siguiente: un hidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o sin sustituir, un heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o sin sustituir, -Si(R^C)₃, -OSi(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -OCF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un halógeno o un hidrógeno; y en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir, o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o sin sustituir; y

en donde, para la Fórmula 1, uno o más átomos de hidrógeno pueden estar opcionalmente sustituidos con deuterio, y

en donde, para la Fórmula 1, dos o más de R^{1a}, R^{2a}, R^{3a}, R^{4a}, R^{1b}, R^{2b}, R^{3b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d} y R^{8d} opcionalmente pueden formar una o más estructuras de anillo;

en donde n es 2, y cada X es independientemente un alquilo;

en donde R^{5c} y R^{5d} cada uno se selecciona independientemente de lo siguiente:

1,2,3,4-tetrahidronaftilo; antraceno; 1,2,3,4-tetrahidroantraceno; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno; fenantreno; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno; 2,6-dimetilfenilo; 2,6-diisopropilfenilo; 3,5-di(terc-butil)fenilo; 3,5-difenilfenilo; 1-naftilo; 2-metil-1-naftilo; 2-naftilo; 1,2,3,4-tetrahidronaft-5-ilo; 1,2,3,4-tetrahidronaft-6-ilo; antraceno-9-ilo; 1,2,3,4-tetrahidro-antraceno-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno-9-ilo; indolilo; indolinilo; quinolinilo; 1,2,3,4-tetrahidroquinolinilo; isoquinolinilo; 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolinilo; carbazolilo; 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrocarbazolilo; 3,6-di(terc-butil)-carbazol-9-ilo; 3,6-di(terc-octil)-carbazol-9-ilo; 3,6-difenilcarbazol-9-ilo; 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-ilo; 2,7-di(terc-butil)-carbazol-9-ilo; 2,7-di(terc-octil)-carbazol-9-ilo; 2,7-difenilcarbazol-9-ilo; o 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-ilo.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde al menos uno de R^{3a} o R^{3b} es un halógeno.

3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde R_x o R_y es hidrógeno, y el otro es un hidrocarbilo(C₁-

C40) sustituido o sin sustituir.

4. El proceso de la reivindicación 3, en donde Rx o Ry es hidrógeno, y el otro es un hidrocarbilo(C1-C20) sin sustituir.

5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cada Z es -O- (átomo de oxígeno).

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R^{7c} y R^{7d} son cada uno independientemente un alquilo.

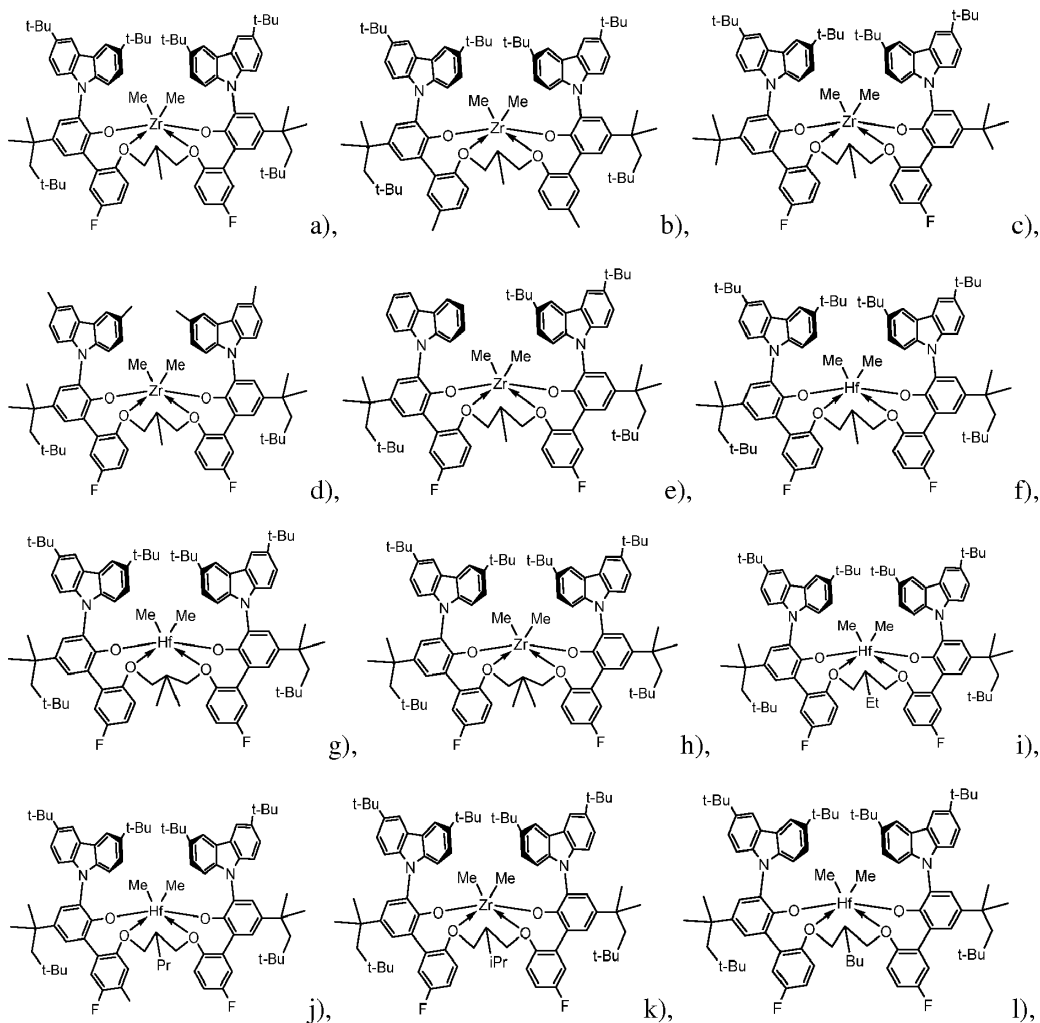
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R^{1a}, R^{2a}, R^{4a}, R^{1b}, R^{2b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d} son cada uno de hidrógeno.

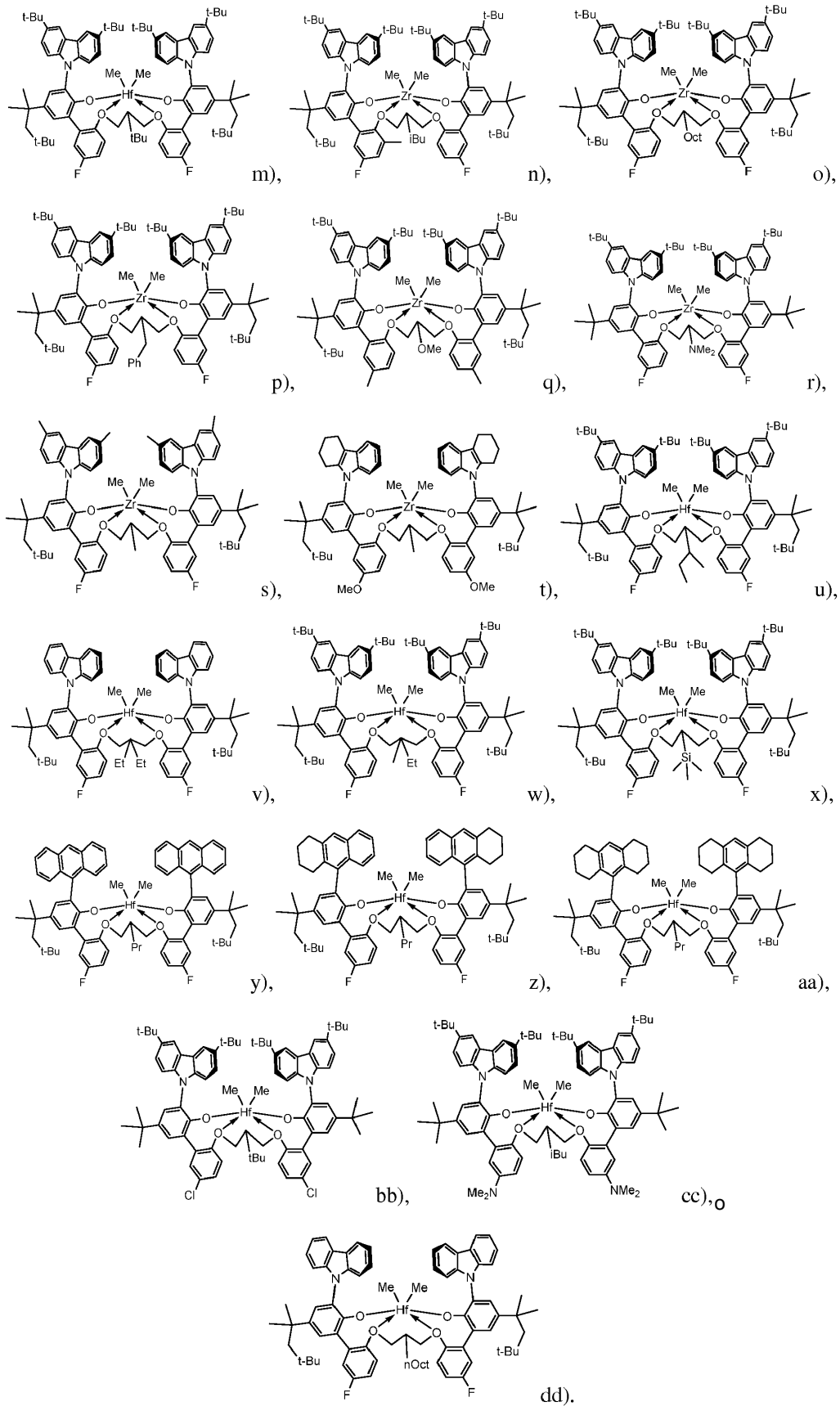
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso se ejecuta a una temperatura de polimerización mayor que o igual a 170°C.

9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno tiene una viscosidad en estado fundido, a 177°C, menor que o igual a 50000 cP.

10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno es un copolímero de etileno/α-olefina.

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la Fórmula 1 se selecciona de las siguientes estructuras a) a dd):





12. Un polímero a base de etileno formado a partir del proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

13. Una composición que comprende el polímero a base de etileno de la reivindicación 12.