

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 004**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00	(2006.01)
B01J 31/22	(2006.01)
C08F 4/76	(2006.01)
C08F 10/14	(2006.01)
C08F 210/16	(2006.01)
C08F 4/659	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2015 PCT/US2015/063312**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16089935**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2015 E 15808530 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020 EP 3227304**

54 Título: **Catalizadores de bis-fenilfenoxi pentacoordinados para la preparación de polímeros basados en etileno**

30 Prioridad:
04.12.2014 US 201462087621 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.08.2020

73 Titular/es:
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:
**KLOSIN, JERZY;
SZUROMI, ENDRE y
SPENCER, LIAM P.**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 780 004 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-fenilfenoxi pentacoordinados para la preparación de polímeros basados en etileno

Referencia a solicitudes relacionadas

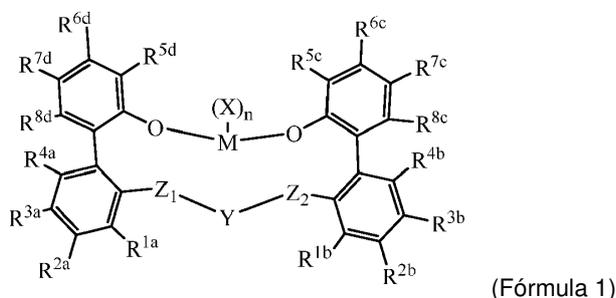
5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. No. 62/087621, presentada el 4 de diciembre de 2014.

Antecedentes

Los polímeros semicristalinos a base de etileno de bajo peso molecular (por ejemplo, pesos moleculares promedio en peso inferiores a 5.000 g/mol) se pueden usar en formulaciones para preparar adhesivos termofusibles (por ejemplo, como componentes de cera) y en otros tipos de adhesivos. Tales polímeros se pueden producir con sistemas catalíticos convencionales, por ejemplo, sistemas catalizadores de tipo de geometría restringida u otros catalizadores de bis-fenilfenoxi; sin embargo, para producir estos polímeros se necesitan típicamente temperaturas de polimerización significativamente bajas (<135 °C). El documento US 2011/282018 se refiere a un proceso para polimerizar selectivamente etileno y un catalizador para el mismo. El documento WO 2013/096573 se refiere a interpolímeros de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado y procesos para formar el mismo. El documento WO 2011/146044 se refiere a un proceso para polimerizar selectivamente etileno y un catalizador para el mismo. Bringmann et al., Tetrahedron Asymmetry, Pergamon Press Ltd., vol. 14, no. 15, 2003, p 2225-2228 se refiere a la síntesis atropo-enantioselectiva de un ligando tripodal C3-simétrico con tres subunidades biarilo axialmente quirales. El documento WO 03/091262 se refiere a ligandos biaromáticos con enlace puente, complejos, catalizadores y procesos para la polimerización y polímeros a partir de los mismos. El documento WO 2013/101375 se refiere a un proceso para producir materiales basados en etileno y alfa-olefina de bajo peso molecular. Es deseable encontrar nuevas polimerizaciones utilizando nuevos sistemas catalíticos, que sean capaces de fabricar estos polímeros semicristalinos de bajo peso molecular a temperaturas elevadas, con buenas eficiencias para permitir un mayor rendimiento del reactor. Esta necesidad ha sido satisfecha por la siguiente invención.

Sumario de la invención

25 La invención proporciona un complejo molecular de metal de transición y un proceso para formar un polímero a base de etileno de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas. También se describe aquí un complejo molecular de metal de transición seleccionado de la Fórmula 1:



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

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

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

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

35 Z₁ y Z₂ cada uno se selecciona independientemente de lo siguiente: -O-, -S-, -N[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]-, o -P[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]-;

40 Y es un puente de un solo átomo seleccionado entre los siguientes: -CR₂-, -GeR₂-, -SiR₂-, -P-, -NR-; en donde cada R es independientemente un hidrógeno, un hidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -OR^C, -SR^C, -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 o un halógeno; y en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

en donde 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} cada uno, independientemente, se selecciona de lo siguiente: un hidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -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)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 no sustituido, o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

5 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^{5c}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{5d}, R^{6d}, R^{7d} y R^{8d} opcionalmente pueden formar una o más estructuras de anillo; y en donde Z₁ o Z₂ es covalente dativo (coordinada) a M.

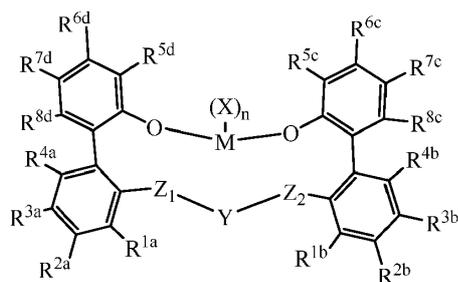
Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa la estructura molecular de rayos X de CAT E (ver sección experimental). Los hidrógenos se omiten por claridad. Los elipsoides térmicos se muestran al nivel de probabilidad del 50%. (R1 = 2,6%).

Descripción detallada de las realizaciones

10 Se han descubierto nuevos complejos de metales de transición molecular que contienen un complejo de metal penta-coordinado (por ejemplo, Hf, Zr o Ti) que contienen una estructura de puente de un solo átomo, como se describe mediante el enlace "Y" de la Fórmula 1 (discutido anteriormente) entre dos estructuras de puente descritas Z₁ y Z₂ de Fórmula 1 (discutido anteriormente). El análisis de difracción de rayos X reveló una estructura de penta-coordinación, en la que uno de los átomos de Z₁ o Z₂ no se coordina con el centro del metal, presumiblemente debido a la tensión
 15 impuesta por tal puente tan corto. Estos complejos se pueden usar para formar polímeros basados en etileno de bajo peso molecular (por ejemplo, un Mw inferior a 5.000 g/mol), semicristalinos (por ejemplo, Tm ≥ 50 °C), con altas actividades de catalizador y alto rendimiento del reactor.

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un complejo de metal de transición molecular de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas al presente documento y seleccionado de la Fórmula 1:

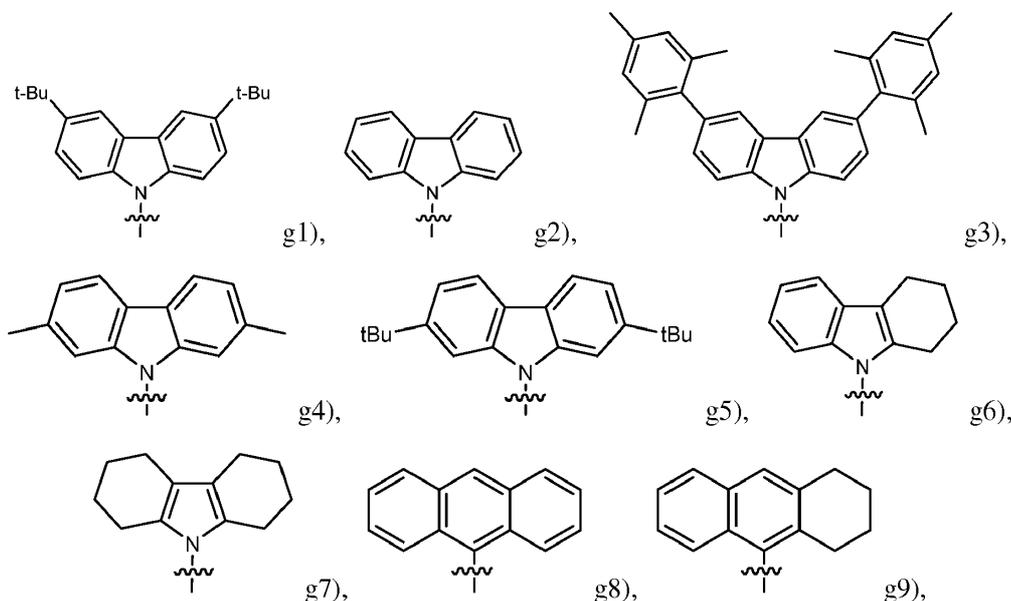


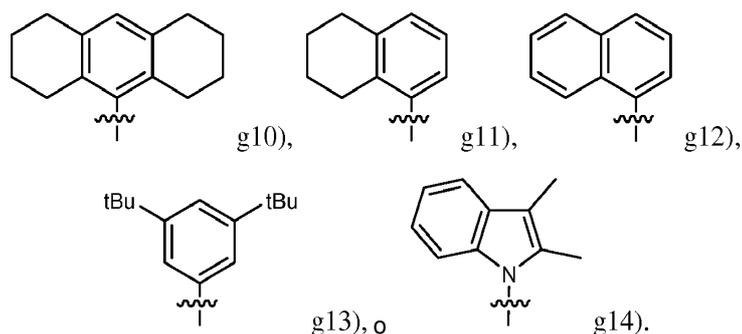
(Fórmula 1)

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

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.

25 Para la Fórmula 1, R^{5c} y R^{5d} cada uno, independientemente, se selecciona de los siguientes grupos g1) a g14):





En la estructura g1) a g14), el punto de conexión externa de cada sustituyente se indica mediante una línea ondulada, como recomiendan los estándares actuales de la IUPAC: *Pure Appl. Chem.*, 2008, 80, 277 (*Graphical representation standards for chemical structural diagrams*).

5

En una realización, para la Fórmula 1, R^{5c} y R^{5d} cada uno, independientemente, se selecciona de los siguientes grupos g1) a g4), g6), g8), g12) o g13).

En una realización, para la Fórmula 1, R^{5c} y R^{5d} cada uno, independientemente, se selecciona de los siguientes grupos g1), g2), g6), g5) o g13).

- 10 En una realización que no está de acuerdo con la presente invención, para la Fórmula 1, R^{5c} y R^{5d} se seleccionan independientemente entre 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-tetrahidroantraceno-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.

- 20 En una realización, para la Fórmula 1, $R^{5c} = R^{5d}$.

Para la Fórmula 1, cada Z es -O- (átomo de oxígeno).

Para la Fórmula 1, M se selecciona de Zr o Hf. En una realización adicional, M es Zr.

En una realización, para la Fórmula 1, n es 2, y cada X es independientemente un alquilo.

- 25 En una realización, para la Fórmula 1, n es 2, y cada X es independientemente un alquilo(C1-C7), adicionalmente un alquilo(C1-C3), y adicionalmente cada X es metilo.

Para la Fórmula 1, Y se selecciona entre los siguientes: -CHR-, -CRR'-, -CR₂-, -CH₂-, -SiR₂-, -SiRR'-, -GeR₂-, -NR-, -CHOR-, -N-NR₂, o -PR-, y

en donde cada R es independientemente un alquilo, y preferiblemente un alquilo C1-C5, o un arilo, y preferiblemente un arilo C5-C12, y

- 30 en donde cada R' es independientemente un alquilo, y preferiblemente un alquilo C1-C5, o un arilo, y preferiblemente un arilo C5-C12.

En una realización, para la Fórmula 1, Y se selecciona de lo siguiente: -CHR-, -CRR'-, -CR₂-, -CH₂-, y en donde cada R es independientemente un alquilo, y adicionalmente un alquilo C1-C5, y cada R' es independientemente un alquilo, y adicionalmente un alquilo C1-C5. En una realización adicional, Y se selecciona de lo siguiente: -CHR-, o -CR₂-, y en donde cada R es independientemente un alquilo, y adicionalmente un alquilo C1-C5, y adicionalmente un alquilo C1-C3, y adicionalmente un alquilo C1. En una realización adicional, Y es -CH₂-.

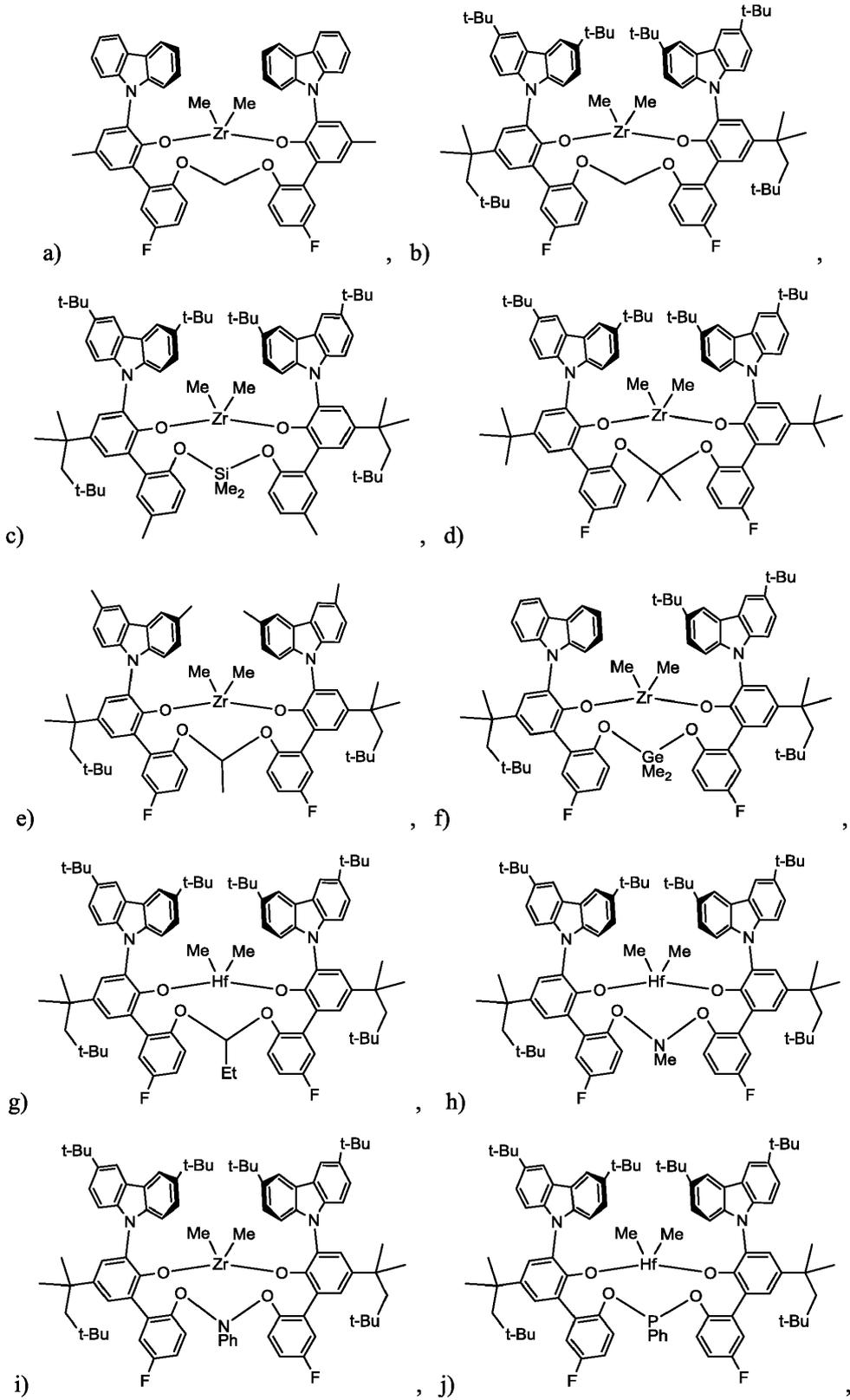
- 35 En una realización, para la Fórmula 1, R^{3a} o R^{3b} cada uno se selecciona independientemente de lo siguiente: un halógeno (por ejemplo, -F o -Cl), una amina (por ejemplo, -N(alquilo)₂), un alcoxilo (por ejemplo, -O(alquilo)) o un alquilo (por ejemplo, alquilo C3-C5).

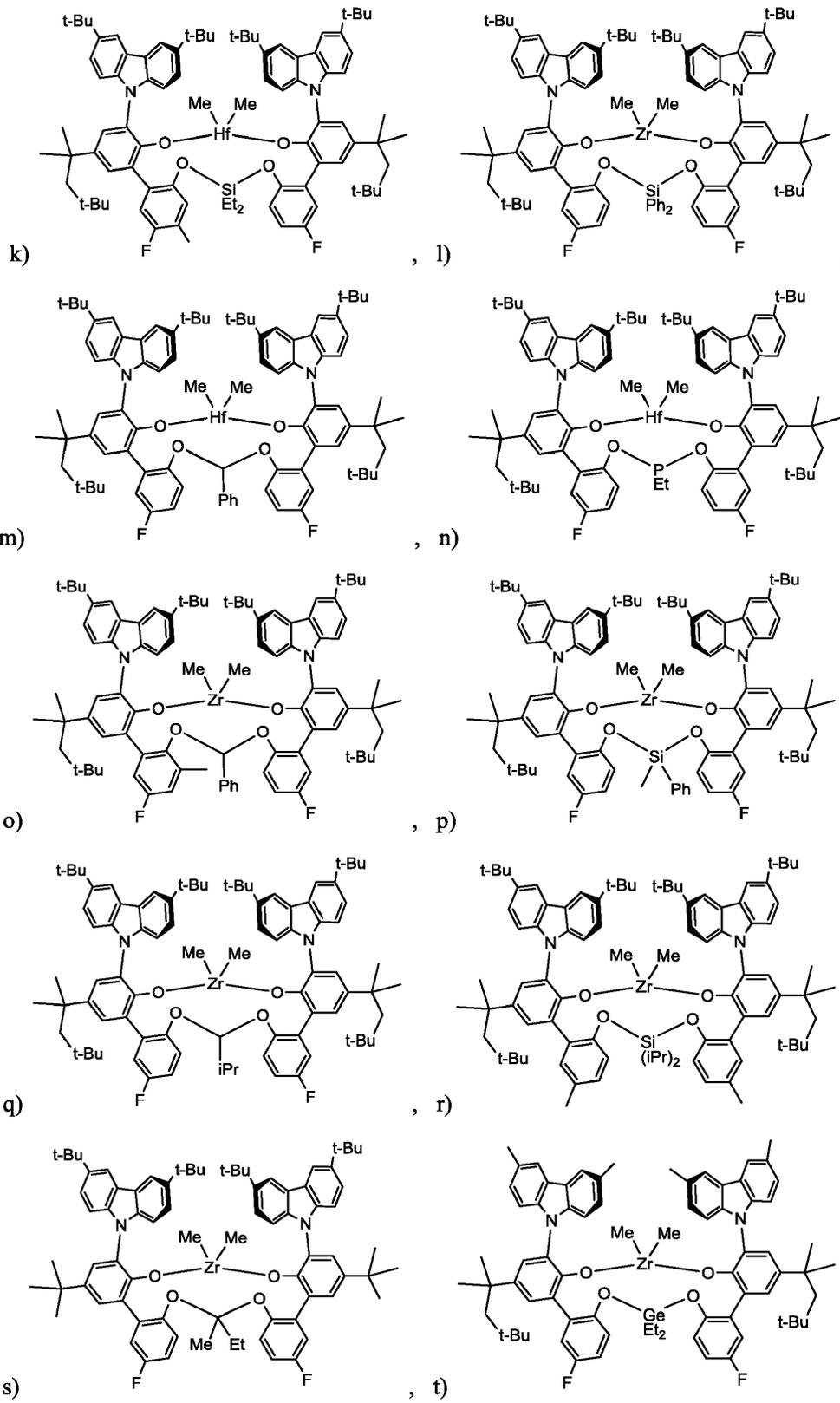
En una realización, para la Fórmula 1, R^{7c} o R^{7d} cada uno se selecciona independientemente de lo siguiente: un halógeno (por ejemplo, -F o -Cl), una amina (por ejemplo, -N(alquilo)₂), un alcoxilo (por ejemplo, -O(alquilo)) o un alquilo (por ejemplo, alquilo C3-C5).

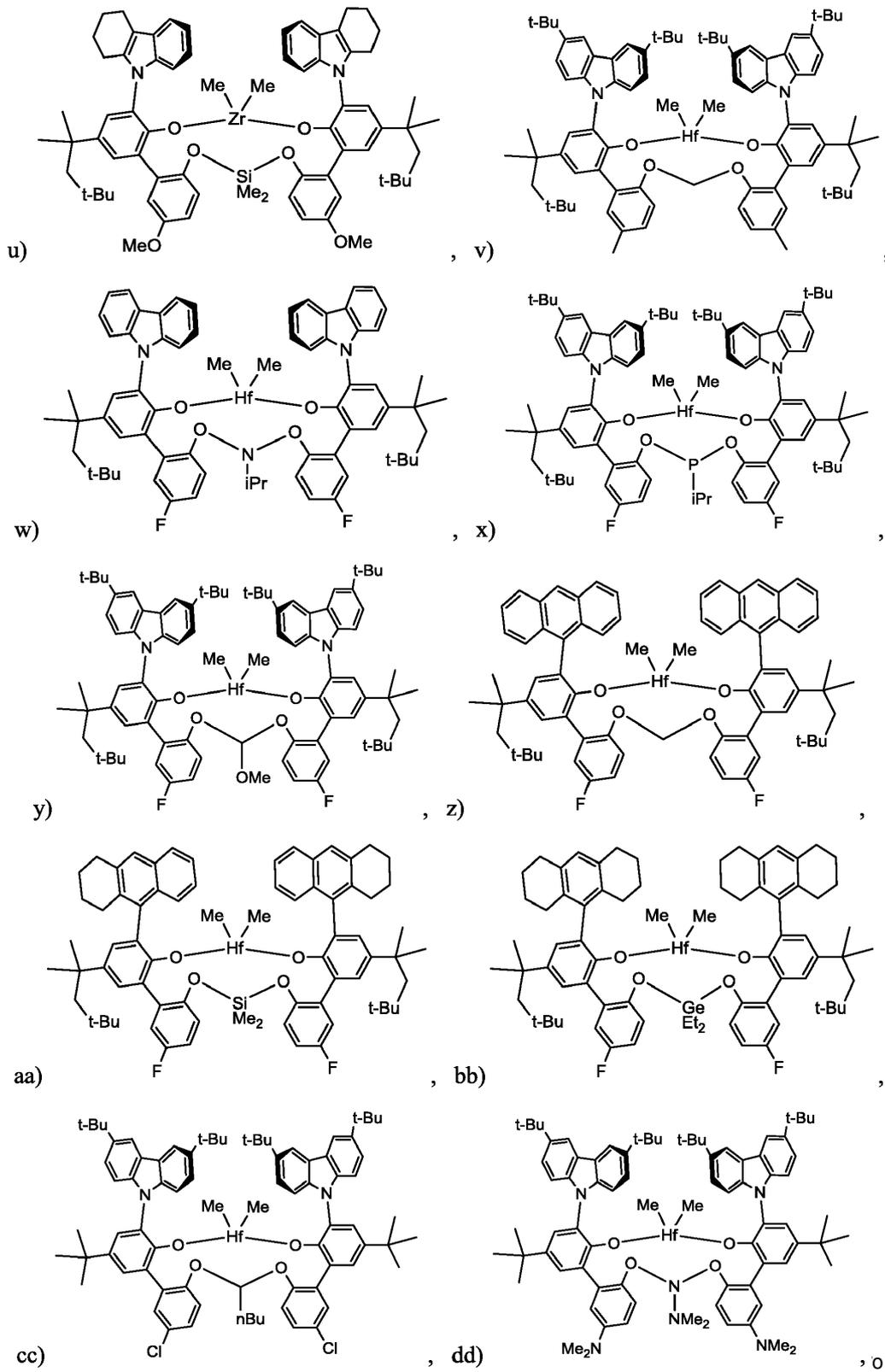
- 40 En una realización, para la Fórmula 1, R^{7c} y R^{7d} son cada uno independientemente un alquilo, adicionalmente un alquilo (C1-C20) y adicionalmente un alquilo (C1-C10).

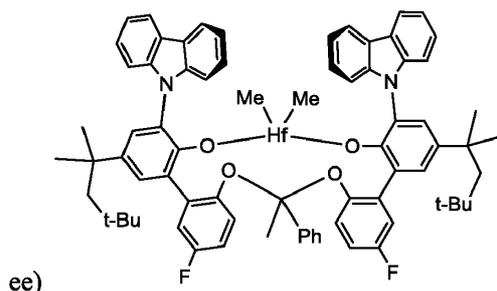
En una realización, para la Fórmula 1, R^{1a} , R^{2a} , R^{4a} , R^{1b} , R^{2b} , R^{4b} , R^{6c} , R^{8c} , R^{6d} y R^{8d} son cada uno hidrógeno.

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









Para cada estructura a) a ee), solo uno de los átomos de oxígeno en las posiciones Z₁ y Z₂ covalente dativo (coordinada) al metal (Zr o Hf).

5 En una realización, la Fórmula 1 se selecciona de las siguientes estructuras a) a e); cada uno como se muestra anteriormente.

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

10 La invención también proporciona un proceso para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho proceso polimerizar una mezcla que comprende etileno, y opcionalmente al menos un comonómero, en presencia de al menos un complejo molecular de metal de transición inventivo como se describe en el presente documento.

En una realización, el proceso inventivo se lleva a cabo a una temperatura de polimerización mayor que o igual a 140 °C, adicionalmente mayor que o igual a 150 °C, adicionalmente mayor que o igual a 160 °C, adicionalmente mayor que o igual a 170 °C.

15 En una realización, el proceso de la invención se lleva a cabo a una temperatura de polimerización menor que o igual a 250 °C, adicionalmente menor que o igual a 240 °C, adicionalmente menor que o igual a 230 °C, adicionalmente menor que o igual a 220 °C.

En una realización, el proceso inventivo se lleva a cabo en una polimerización en disolución, y adicionalmente una polimerización en disolución continua.

20 En una realización, el proceso inventivo se lleva a cabo 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 lleva a cabo 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, hidrógeno.

25 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 catalizadores, en uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, series o combinaciones de los mismos.

También se describe en el presente documento un polímero a base de etileno formado a partir de un proceso inventivo como se describe en el presente documento.

30 En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y además un copolímero de etileno/ α -olefina. Las α -olefinas preferidas incluyen, pero no se limitan a, α -olefinas de C3-C20 y adicionalmente α -olefinas de C3-C10. Las α -olefinas más preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y además incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y adicionalmente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y adicionalmente 1-buteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 200 a 5.000 g/mol, adicionalmente de 300 a 2.000, adicionalmente de 400 a 1.000 g/mol.

35 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una distribución de peso molecular (MWD) de 1,1 a 3,0, adicionalmente de 1,3 a 2,5, más de 1,5 a 2,0.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una temperatura de fusión (T_m) de 50 °C a 100 °C, adicionalmente de 60 °C a 90 °C, adicionalmente de 70 °C a 80 °C.

40 También se describe en el presente documento una composición que comprende un polímero a base de etileno. En una realización adicional, la composición comprende además uno o más aditivos.

También se describe en el presente documento un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición.

El polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en este documento.

La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en este documento.

El artículo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en este documento.

- 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.

- 10 La presente invención emplea uno o más complejos de metales de transición de Fórmula 1, que se describe en el presente documento usando terminología de grupo químico convencional. 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 no sustituida del grupo químico comprende desde un número v átomos de carbono hasta un número w de átomos de carbono, en donde cada v y w independientemente es un número entero como se describe para el grupo químico.

- 15 El término "sustituido", como se usa en el presente documento, 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, pero no se limitan a, los sustituyentes R^S como se indica 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 no sustituido, o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido.

- 20 El término "no sustituido", como se usa en el presente documento, 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 el presente documento, se refiere a un grupo químico monovalente (monorradical o radical) que contiene solo átomos de hidrógeno y carbono.

- 25 El término "hidrocarbilo sustituido", como se usa en el presente documento, 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 el presente documento, se refiere a un hidrocarbilo, en el que al menos un átomo de carbono, o grupo CH, o grupo CH₂, se sustituye con un heteroátomo o un grupo químico que contiene al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, entre otros, O, N, P y S.

- 30 El término "heterohidrocarbilo sustituido", como se usa en el presente documento, 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 el presente documento, se refiere a un grupo químico divalente (diradical) que contiene solo átomos de hidrógeno y carbono.

- 35 El término "hidrocarbilenos sustituido", como se usa en el presente documento, 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.

El término "heterohidrocarbilenos", como se usa en el presente documento, se refiere a un hidrocarbilenos, en el que al menos un átomo de carbono, o grupo CH, o CH₂ grupo, se sustituye con un heteroátomo o un grupo químico que contiene al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, O, N, P y S.

- 40 El término "heterohidrocarbilenos sustituido", como se usa en el presente documento, 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.

- 45 Como se usa en este documento, el término "hidrocarbilo(C₁-C₄₀)" se refiere a un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. Cada radical hidrocarbonado, independientemente, puede ser aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena 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 radical hidrocarbonado independientemente es igual o diferente de otro radical hidrocarbonado, respectivamente.

- 50 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.

Como se usa en este documento, el término "hidrocarbilo(C₁-C₄₀)" se refiere a un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. Cada radical hidrocarbonado, 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, incluido bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada hidrocarburo diradical independientemente es igual o diferente de otro hidrocarburo diradical, respectivamente.

Preferiblemente, un hidrocarbilo(C₁-C₄₀), independientemente, es un cicloalquil(C₃-C₂₀)-alquileo(C₁-C₂₀), arilo(C₆-C₄₀) o aril(C₆-C₂₀)-alquileo(C₁-C₂₀). 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.

El término "heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀)" se refiere a un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. Cada heterohidrocarbilo, independientemente, tiene uno o más heteroátomos, por ejemplo, O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) sin sustituir, cada R^P es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) sin sustituir; y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) 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. Cada heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) 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 de otro.

El término "(heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀))" se refiere a un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. Cada heterohidrocarbilo, independientemente, tiene uno o más heteroátomos, por ejemplo, O; S; S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), en donde independientemente cada R^C está sin sustituir (C₁-C₁₈) hidrocarbilo, cada R^{PAG} está sin sustituir (C₁-C₁₈) hidrocarbilo; y cada R^N es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) 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 radicales 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 heterohidrocarbilo.

Preferiblemente, el heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) independientemente es heteroalquilo(C₁-C₄₀), hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-O-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-S-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-S(O)-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-Ge(R^C)₂-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-N(R^N)-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-P(R^P)-, heterocicloalquilo(C₂-C₄₀).

Preferiblemente, el heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) independientemente es heterocicloalquil(C₂-C₁₉)-alquileo(C₁-C₂₀), cicloalquil(C₃-C₂₀)-heteroalquileo(C₁-C₁₉), heterocicloalquil(C₂-C₁₉)-heteroalquileo(C₁-C₂₀), heteroarileno(C₁-C₄₀), heteroarilo(C₁-C₁₉)-alquileo(C₁-C₂₀), aril(C₆-C₂₀)-heteroalquileo(C₁-C₁₉), o heteroaril(C₁-C₁₉)-heteroalquileo(C₁-C₂₀).

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, que no sean 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, que no sean enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo de metal de transición de Fórmula 1.

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

El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles enlaces y/o triples enlaces, por ejemplo, dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces múltiples carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y/o carbono-silicio.

El metal M de Fórmula 1 se selecciona de circonio (Zr) o hafnio (Hf), y más preferiblemente Zr. M está en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4. n es 0, 1, 2 o 3. Cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntas para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico. X y n se eligen, de tal manera, que el complejo metal-ligando de Fórmula 1 es, en general, neutro. En algunas realizaciones, cada X, independientemente, es el ligando monodentado. En una realización, cuando hay dos o más ligandos monodentados X, cada X es el mismo. En algunas realizaciones, el ligando monodentado es el ligando monoaniónico. El ligando monoaniónico tiene un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico puede ser independientemente hidruro, carbanión hidrocarbilo(C₁-C₄₀), carbanión heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, sulfato, HC(O)O⁻, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)C(O)O⁻, HC(O)N(H)⁻, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)C(O)N(H)⁻, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)C(O)N(hidrocarbilo(C₁-C₂₀))⁻, R^KR^LSi⁻, R^KR^LN⁻, R^KO⁻, R^KS⁻,

$R^K R^L P^-$ o $R^M R^K R^L Si^-$, en donde cada R^K , R^L y R^M independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo(C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀), o R^K y R^L se toman juntas para formar un hidrocarbilen(C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilen(C₁-C₄₀) y R^M es como se definió anteriormente.

5 En algunas realizaciones, al menos un ligando monodentado X independientemente es un ligando neutro. En una realización, el ligando neutro es un grupo base de Lewis neutro que es $R^X NR^K R^L$, $R^K OR^L$, $R^K SR^L$ o $R^X PR^K R^L$, en donde cada R^X independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo(C₁-C₄₀), [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)]₃Si, [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)]₃Si-hidrocarbilo(C₁-C₁₀), o heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) y cada R^K y R^L independientemente es como se ha definido anteriormente.

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

15 En algunas realizaciones, hay al menos dos X, y las dos X se toman juntas para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. En una realización, el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula $(R^D)_2 C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)_2$, en donde cada R^D , independientemente, es H, fenilo, naftilo o alquilo(C₁-C₆) no sustituido. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando monoaniónico-mono(base de Lewis). El ligando monoaniónico-mono(base de Lewis) puede ser un 1,3-dionato de fórmula (D): $R^E-CO^- = CH-C(=O)-R^E$ (D), en donde cada R^E , independientemente, es H, fenilo, naftilo o alquilo(C₁-C₆) no sustituido. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando dianiónico. El ligando dianiónico tiene un estado de oxidación formal neto de -2. En una realización, cada ligando dianiónico es independientemente carbonato, oxalato (es decir, $^-O_2CC(O)O^-$), dicarbanión hidrocarbilen(C₂-C₄₀), dicarbanión heterohidrocarbilen(C₁-C₄₀), fosfato o sulfato.

25 Como se ha mencionado anteriormente, el número y la carga (neutro, monoaniónico, dianiónico) de X se seleccionan dependiendo del estado de oxidación formal de M, de modo que el complejo de metal de transición de Fórmula 1 sea global, neutro.

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

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

30 El número entero n indica el número de grupos X. En una realización, n es 2 o 3, y al menos dos X, independientemente, son ligandos monodentados monoaniónicos, y una tercera X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones, n es 2, y dos X se toman juntas para formar un ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es 2,2-dimetil-2-silapropano-1,3-diilo o 1,3-butadieno.

35 En una realización no de acuerdo con la presente invención, cada Z es independientemente -O-, -S-, -N[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]-, o -P[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]-. En algunas realizaciones no de acuerdo con la presente invención, cada Z es diferente. En algunas realizaciones no de acuerdo con la presente invención, una Z es -O-, y una Z es -N[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]- (por ejemplo, -N(CH₃)-). En algunas realizaciones no de acuerdo con la presente invención, una Z es -O- y una Z es -S-. En algunas realizaciones no de acuerdo con la presente invención, una Z es -S- y una Z es -N[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]- (por ejemplo, -N(CH₃)-). En la presente invención, cada Z es el mismo. En algunas realizaciones, cada Z es -O-. En algunas realizaciones no de acuerdo con la presente invención, cada Z es -S-. En algunas realizaciones no de acuerdo con la presente invención, cada Z es -N [hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]- (por ejemplo, -N(CH₃)-). En algunas realizaciones que no están de acuerdo con la presente invención, al menos uno, y posiblemente cada Z, es -P[hidrocarbilo(C₁-C₄₀)]- (por ejemplo, -P(CH₃)-).

Polimerización

45 Para preparar los homopolímeros, interpolímeros o copolímeros descritos en el presente documento, el etileno y/o el monómero y/o el(los) monómeros de alfa-olefina seleccionado(s) se alimenta(n) a un reactor adecuado, para producción discontinua, semicontinua o continua, en donde tal(tales) monómero(s) entrará(n) en contacto con el catalizador. En el caso de la preparación de un copolímero, se señala 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 será requerida para lograr una composición de copolímero dirigida. Las relaciones de reactividad pueden determinarse utilizando técnicas teóricas bien conocidas, o derivarse empíricamente de datos de polimerización reales. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B.G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics, 3ª ed., Prentice-Hall (Englewood Cliffs, NJ 1999) y en G. Soave, "Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State", Chemical Engineering Science, 1972, vol. 27, pp 1197-1203.

55 Los programas informáticos disponibles comercialmente pueden usarse para ayudar a derivar relaciones de reactividad a partir de datos obtenidos experimentalmente. Un ejemplo de tales programas informáticos 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.

5 El complejo de metal de transición de Fórmula 1 se vuelve catalíticamente activo poniéndolo en contacto o combinándolo con el cocatalizador activador, o usando una técnica de activación, como las que se conocen en la técnica para uso con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metal. Se han enseñado previamente muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación 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 10 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 de adición se describen en los documentos US 5,064,802; US 5,919,983; US 5,783,512. Ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible que no es de coordinación como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición se describen en el documento US 5,321,106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,350,723. Ejemplos de sales de sililio 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 20 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, mediante combinación con uno o más cocatalizadores, tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido fuerte de Lewis o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminóxano, así como compuestos inertes, 25 compatibles, que no son de coordinación, formadores de iones. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, metil aluminóxano modificado (MMAO), trietil aluminio (TEA), tris-pentafluorofenil borano, tetrakis-pentafluorofenilborato de bis-sebo hidrogenado de alquilmetilamonio, metilbis(octadecil)amonio tetrakis (pentafluorofenil)borato y cualquier combinación de los mismos. En una realización, el cocatalizador se selecciona de tris-pentafluorofenilborano, metaluminóxano modificado, tetrakis-pentafluorofenilborato de bis-sebo hidrogenado de 30 alquilmetilamonio y combinaciones de los mismos.

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

35 La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal de transición de Fórmula 1 al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores de activación es de 1:10,000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000 o 1:100; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un aluminóxano, solo, como el cocatalizador activador, preferiblemente el número de moles del aluminóxano empleado es al menos 10 veces, adicionalmente al menos 40 veces, adicionalmente de al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal de transición de Fórmula 1. Cuando se usa 40 tris(pentafluorofenil)-borano, solo, como el cocatalizador activador, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano empleado, al número total de moles de uno o más complejos de metal 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 activadores restantes se emplean generalmente en cantidades de moles aproximadamente iguales a las cantidades de moles totales de uno o más complejos de metal de transición de Fórmula 1.

45 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 de la Fórmula 1, a temperaturas preferiblemente de 150 °C a 250 °C, adicionalmente de 160 °C a 240 °C, 50 adicionalmente de 170 °C a 230 °C. Un tiempo de reacción puede variar de 10 minutos a 300 minutos. Otros parámetros, como la presión, pueden controlarse y variarse de acuerdo con los deseos y necesidades del profesional. Generalmente se prefiere llevar a cabo el proceso como un proceso continuo, utilizando además al menos un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) u otro recipiente(s) adecuado(s); y preferiblemente un proceso de disolución continua, usando además al menos un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) u otro(s) recipiente(s) adecuado(s).

55 **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, pero no se limitan a, 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.

5 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una viscosidad en estado fundido menor que o igual a 5.000 cP, adicionalmente menor que o igual a 4.000 cP, adicionalmente menor que o igual a 3.000 cP, adicionalmente menor que o igual a 2.000 cP, adicionalmente menor que o igual a 1.000 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.

10 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una viscosidad en estado fundido mayor que o igual a 20 cP, adicionalmente mayor que o igual a 50 cP, más adicionalmente mayor que o igual a 100 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.

15 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular promedio en peso menor que o igual a 10.000 g/mol, y adicionalmente menor que o igual a 5.000 g/mol y adicionalmente menor que o igual a 2.000 g/mol, y más adicionalmente menor que o igual a 1.000 g/mol. 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 un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100 a 10.000 g/mol, adicionalmente de 200 a 5.000 g/mol, adicionalmente de 300 a 2.000, adicionalmente de 400 a 1.000 g/mol. 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 polímero a base de etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) menor que o igual a 3,0, y además menor, o igual a, 2,8, y adicionalmente menor que o igual a 2,5, y más adicionalmente menor que o igual a 2,0. Además, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen una distribución de peso molecular de 1,1 a 3,0, y adicionalmente de 1,3 a 2,5, y adicionalmente de 1,5 a 2,0. 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.

30 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I2 o MI), o índice de fusión calculado (I2), mayor que o igual a 500 g/10 min, adicionalmente mayor que o igual a 1000 g/10 min, y más adicionalmente mayor que o igual a 2000 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.

35 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una temperatura de fusión (T_m) de 50 °C a 100 °C, adicionalmente de 60 °C a 90 °C, adicionalmente de 70 °C a 80 °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 un porcentaje de cristalinidad de 5 a 50 por ciento, adicionalmente de 10 a 50 por ciento, y más adicionalmente de 20 a 50 por ciento, según lo determinado 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.

40 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad mayor que o igual a 0,855 g/cc, adicionalmente mayor que o igual a 0,860 g/cc, adicionalmente aún mayor que o igual a 0,865 g/cc (1 cc = 1 cm³). 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.

45 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.

50 En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado, y adicionalmente un copolímero, o un interpolímero homogéneo ramificado sustancialmente lineal, 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.

En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero homogéneo ramificado sustancialmente lineal, 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 comonomero de α -olefina se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, y todas las moléculas de polímero tienen la mismo o sustancialmente la misma relación de comonomero a etileno.

5 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 comonomero polimerizado en el interpolímero, y que se distribuyen homogéneamente, tanto dentro de la misma cadena de polímero como entre diferentes cadenas de polímero. Estos interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen una cadena principal polimérica lineal, no tienen 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. 3,645,992, y los procesos posteriores para producir tales
10 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; la patente de EE.UU. No. 4,701,432; la patente de EE.UU. 4,937,301; la patente de EE.UU. No. 4,935,397; la 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 ramificaciones 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
15 ramificados incluyen polímeros TAFMER de Mitsui Chemical Company, y polímeros EXACT y EXCEED de ExxonMobil Chemical Company.

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 ramas de cadena larga tienen la misma distribución de comonomero 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
20 de carbono de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonomero en la cadena principal del polímero.

Algunos polímeros pueden sustituirse 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
30 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales.

Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Difieren 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, como, por ejemplo, copolímeros de polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).
35

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 de flujo de fusión (I10/12), según la norma ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variarse ampliamente, y esencialmente independientemente de la distribución de peso molecular (Mw/Mn o MWD). Este comportamiento sorprendente es contrario a los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados convencionales, como los descritos, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3,645,992, e interpolímeros convencionales de polietileno lineales "polimerizados con Ziegler-Natta", heterogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por Anderson et al., en la patente de EE.UU. 4,076,698. A diferencia de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (ya sean homogénea o heterogéneamente ramificados) tienen propiedades reológicas, de modo que, a medida que
40 aumenta la distribución del peso molecular, también aumenta el valor I10/12.

La ramificación de cadena larga se puede determinar usando Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{13}C (RMN), y puede cuantificarse utilizando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), 1989, p. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación en gel, acoplada junto con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC/LALLS), y la cromatografía de permeación en gel, acoplada a 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) pp. 103-112.
55

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 se sustituye con un promedio
60

de menos de 0,01 ramificaciones 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 este documento.

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

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

Aditivos y Aplicaciones

10 La composición puede comprender además 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 una extrusión u otros procesos de fusión. Por lo tanto, los aditivos incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos y colorantes, agentes nucleantes, cargas, retardantes de llama, agentes de pegajosidad, plastificantes o aceites, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo.

15 Una composición de la invención también puede contener uno o más polímeros termoplásticos.

Las composiciones también pueden usarse en una variedad de aplicaciones, que incluyen, pero no se limitan a, adhesivos, lubricantes, fluidos dieléctricos, adhesivos, tintas, productos de cuidado personal y cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos.

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 "dativo covalente (o coordinado)", como se usa en el presente documento, se refiere a un enlace entre dos átomos, en el que los electrones de enlace son suministrados por uno de los dos átomos.

25 El término "composición", como se usa en el presente documento, 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.

30 El término "polímero", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así 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 trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define más adelante en el presente documento. Pueden incorporarse trazas de impurezas, por ejemplo, residuos de catalizador, en y/o dentro del polímero.

35 El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, 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.

El término "polímero a base de etileno", como se usa en este documento, 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 a base de etileno", como se usa en el presente documento, 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.

45 El término "copolímero a base de etileno", como se usa en el presente documento, 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 tipos de monómero.

El término "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en el presente documento, 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.

50 El término "copolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en el presente documento, 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 dos únicos tipos de monómero.

El término "polímero a base de propileno", como se usa en el presente documento, 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.

5 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. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior 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 del fundido

15 La viscosidad del fundido se mide de acuerdo con la norma ASTM D 3236 (177 °C, 350 °F), utilizando 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 intervalo 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 no se permita que la cámara gire 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 a 2,5 cm (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 corte, lo que conduce a una lectura de torque en el intervalo de 40 a 60 por ciento de la capacidad de torque 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 estabilicen, momento en el cual se registra una lectura final.

Índice de fusión

30 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 polímeros con I₂ alto (I₂ mayores que o iguales 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. $I_2 (190 \text{ }^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}) = 3,6126 [10^{(\log \eta)^{-6,6928}/-1,1363}]^{-9,31851}$, donde η = viscosidad en estado fundido, en cP, a 177 °C (350 °F).

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

35 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 de "1,0 mililitros/minuto". La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con patrones de poliestireno de "distribución estrecha de peso molecular", 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)):

$$45 \quad M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$$

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 la norma 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 polímero a base de propileno, los compartimentos de carrusel y columna se operan a 160 °C.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

55 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se usa para medir la cristalinidad en muestras de polímero basado en etileno (PE) y muestras de polímero basado en propileno (PP). Se pesan aproximadamente de cinco a ocho miligramos de muestra y se colocan en una bandeja DSC. La tapa está engarzada en la sartén para garantizar una atmósfera cerrada. La bandeja de muestra se coloca en una celda DSC y luego 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

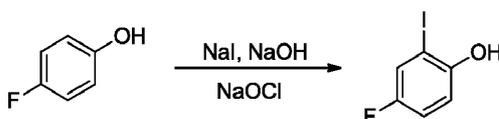
durante tres minutos. Luego, la muestra se enfría a una velocidad de 10 °C/min a -60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta luego a una velocidad de 10 °C/min, hasta la fusión completa (segundo calor). El porcentaje de 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. = $(H_F/292 \text{ J/g}) \times 100$; y para PP, % crist. = $(H_F/165 \text{ J/g}) \times 100$).

A menos que se indique lo contrario, el(los) punto(s) de fusión (T_m) de cada polímero se determina 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.

10 Densidad

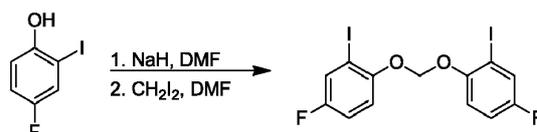
Las muestras de polímeros que se miden para la densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D-1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora de prensado de la muestra, utilizando la norma ASTM D-792, Método B.

Experimental



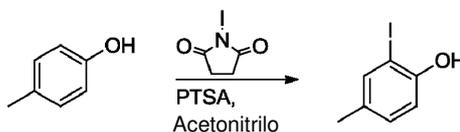
15 Preparación de 4-fluoro-2-yodofenol

A un matraz de fondo redondo, equipado con un embudo de adición y bajo atmósfera de N_2 a 0-10°C se añadió metanol (200 ml), 4-fluorofenol (8,00 g, 71,37 mmol), NaI (12,84 g, 85,64 mmol) y NaOH (3,43 g, 85,64 mmol). Esta disolución se dejó agitar durante aproximadamente 15 minutos, a 0-10 °C, antes de añadir, gota a gota, NaOCl (133 ml de 5% v/v en blanqueador comercial, 92,77 mmol) durante el período de 1,5 horas. Después de completar esta adición de blanqueador, la reacción se dejó agitar durante una hora adicional a 0-10 °C. A continuación, se añadieron 100 ml de tiosulfato de sodio acuoso al 10% en peso a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se acidificó luego con HCl al 5%, se extrajo en cloruro de metileno (500 ml), se lavó con 500 ml de tiosulfato de sodio acuoso al 10% en peso, agua, salmuera, y luego se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice, y luego se concentró para dar un aceite. Este producto bruto se purificó por recristalización usando hexanos, para proporcionar 11,52 g (67,8%) de compuesto puro como cristales blancos. 1H RMN (500 MHz, Cloroformo-d) δ 7,36 (dd, $J = 7,6, 2,9$ Hz, 1H), 6,97 (ddd, $J = 8,9, 7,7, 2,9$ Hz, 2H), 6,92 (dd, $J = 9,0, 4,9$ Hz, 1H), 5,10 (s, 1H). ^{13}C RMN C (101 MHz, Cloroformo-d) δ 156,42 (d, $J = 243,0$ Hz), 151,45 (d, $J = 2,6$ Hz), 124,34 (d, $J = 25,3$ Hz), 116,83 (d, $J = 23,1$ Hz), 115,08 (d, $J = 7,8$ Hz), 84,23 (d, $J = 9,0$ Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, Cloroformo-d) δ -122,52 (td, $J = 7,6, 4,9$ Hz). EM m/e 238.



30 Preparación de bis (4-fluoro-2-yodofenoxi) metano

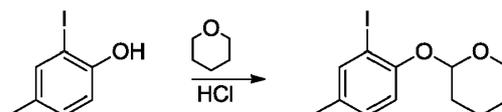
A un matraz de fondo redondo, equipado con un embudo de adición y bajo atmósfera de N_2 , se añadió, *N,N*-dimetilformamida (120 ml), 4-fluoro-2-yodofenol (5,00 g, 21,01 mmol) y NaH (0,924 g, 23,11 mmol). Después de agitar durante 4 horas, la disolución se enfrió a 0-10 °C (baño de agua con hielo) y se añadió una disolución de diyodometano (0,85 ml, 10,10 mmol) en 1 ml de *N,N*-dimetilformamida, gota a gota, mediante un embudo de adición, durante un período de aproximadamente 5 minutos. La suspensión se calentó luego cuidadosamente a 90°C y se mantuvo esa temperatura durante 18 horas, antes de enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se añadió éter dietílico (100 ml) y se desechó la capa baja. La capa orgánica de éter se lavó primero con cloruro de litio acuoso al 5% (100 ml), luego con hidróxido de potasio acuoso al 5% (3 x 50 ml) y finalmente con salmuera (50 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró para dar un sólido bruto incoloro. Este bruto se recristalizó en hexanos, para proporcionar 4,08 g (79,6%) de producto como cristales blancos. 1H NMR (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7,50 (dd, $J = 7,6, 3,0$ Hz, 2H), 7,18 (dd, $J = 9,1, 4,7$ Hz, 2H), 7,05 (ddd, $J = 9,1, 7,7, 3,0$ Hz, 2H), 5,70 (s, 2H). ^{13}C RMN C (101 MHz, Cloroformo-d) δ 159,22, 156,77, 152,28 (d, $J = 3,0$ Hz), 126,20 (d, $J = 25,0$ Hz), 116,10 (m, $J = 32,0$ Hz), 92,84, 86,82 (d, $J = 8,2$ Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, Cloroformo-d) δ -119,43 (td, $J = 7,8, 4,8$ Hz).



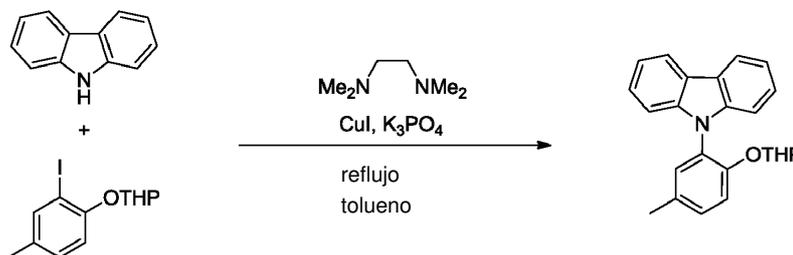
45

Preparación de 2-yodo-4-metilfenol

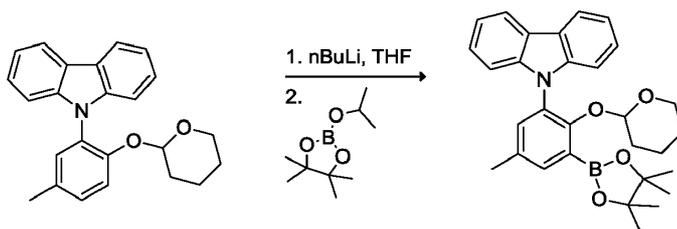
Al acetonitrilo (150 ml), se añadió 4-metilfenol (5,00 g, 46,24 mmol) y ácido toluenosulfónico monohidratado (8,80 g, 46,24 mmol), y esta disolución se agitó durante aproximadamente 15 minutos a 0-10 °C (baño de agua con hielo), momento en el cual, se añadió N-yodosuccinimida (10,41 g, 46,27 mmol), y la reacción se agitó durante 3 horas adicionales a 0-10°C. El matraz de reacción se colocó en un congelador a -20°C durante 66 horas, y el precipitado de PTSA se separó por filtración. El filtrado se concentró hasta sequedad y se disolvió en cloruro de metileno (200 ml). La fase orgánica se lavó con 200 ml cada uno de tiosulfato de sodio acuoso al 10% en peso, agua y luego salmuera, y luego se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice, y luego se concentró, para proporcionar 10,81 g (99,9%) de producto como un aceite rosa. ¹H NMR (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7,47 (dq, *J* = 2,0, 0,7 Hz, 1H), 7,03 (ddq, *J* = 8,3, 2,1, 0,6 Hz, 1H), 6,87 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 5,29 (s, 1H), 2,24 (t, *J* = 0,8 Hz, 3H). ¹³RMN C (101 MHz, Cloroformo-d) δ 152,61, 138,26, 131,92, 130,80, 114,67, 85,37, 19,91. EM m/e 235.

**Preparación de 2-(2-yodo-4-metilfenoxi) tetrahidro-2H-pirano**

A 2-yodo-4-metilfenol (11,21 g, 47,90 mmol), se le añadió 3,4-dihidro-2H-pirano (18 ml, 197,29 mmol) y 3 gotas de HCl concentrado. La mezcla de reacción se dejó agitar a temperatura ambiente durante 3 horas, y luego se calentó a 45°C durante 3 horas adicionales, antes de enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con éter dietílico (100 ml), luego se lavó con 100 ml, cada uno de bicarbonato de sodio acuoso saturado frío, agua y luego salmuera, y luego se secó con cloruro de calcio anhidro, se filtró a través de una pequeña almohadilla de sílice, y luego se concentró para dar 15,03 g (98,6%) de producto como un aceite dorado. ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7,59 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H), 7,05 (dd, *J* = 8,4, 2,1 Hz, 1H), 6,95 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 5,46 (t, *J* = 3,0 Hz, 1H), 3,88 (td, *J* = 11,0, 2,9 Hz, 1H), 3,58 (dddd, *J* = 11,3, 4,5, 3,1, 1,6 Hz, 1H), 2,25 (s, 3H), 2,21-2,06 (m, 1H), 2,03-1,92 (m, 1H), 1,92 – 1,79 (m, 1H), 1,80 – 1,56 (m, 4 H). ¹³RMN C (101 MHz, Cloroformo-d) δ 153,49, 139,52, 132,95, 129,88, 115,15, 96,73, 87,39, 61,69, 30,23, 25,27, 20,00, 18,34.

**Preparación de 9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)-9H-carbazol**

Para secar tolueno (70 ml), se añadió carbazol (4,50 g, 26,91 mmol), 2-(2-yodo-4-metilfenoxi)tetrahidro-2H-pirano (12,00 g, 37,72 mmol), K₃PO₄ (12,00 g, 56,52 mmol), CuI (0,103 g, 0,541 mmol) y *N,N*-dimetiletilendiamina (0,232 ml, 2,15 mmol). La mezcla de reacción se calentó bajo N₂ a 125 °C (temperatura del manto calefactor), durante 24 horas, después de lo cual, el análisis GC mostró una conversión del 13%. Por lo tanto, se añadió a la reacción CuI adicional (0,210 g, 1,10 mmol) y amina (0,464 ml, 4,30 mmol), y la reacción se dejó agitar a 125°C, durante otras 24 horas. Después de 46 horas de tiempo de reacción total, el análisis GC mostró una conversión del 68%. Por lo tanto, se añadió CuI adicional (0,210 g, 1,10 mmol) y amina (0,464 ml, 4,30 mmol) a la reacción, y la reacción se dejó agitar a 125°C, durante otras 72 horas. La reacción se enfrió, se diluyó con THF y se filtró por filtración al vacío, a través de una pequeña almohadilla de gel de sílice. El filtrado se concentró, para proporcionar 11,36 g de compuesto bruto, que se purificó por cromatografía ultrarrápida, usando acetato de etilo al 2% en hexanos, para proporcionar 6,10 g (63,4%) de compuesto, como un sólido blanquecino. ¹H RMN (500 MHz, Cloroformo-d) δ 8,16 (dt, *J* = 7,6, 1,1 Hz, 2H), 7,40 (dtd, *J* = 8,1, 6,8, 1,2 Hz, 2H), 7,34 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,32-7,24 (m, 4H), 7,22 (dt, *J* = 8,2, 0,9 Hz, 1H), 5,23 (t, *J* = 3,0 Hz, 1H), 3,63 (td, *J* = 11,2, 2,9 Hz, 1H), 3,44 (dddd, *J* = 11,3, 4,5, 3,2, 1,2 Hz, 1H), 2,41 (s, 3H), 1,52-1,35 (m, 2H), 1,30-1,03 (m, 4H). ¹³RMN C (101 MHz, Cloroformo-d) δ 151,20, 141,42 (d, *J* = 1,4 Hz), 131,94, 129,88 (d, *J* = 17,5 Hz), 126,76, 125,44, 123,13 (d, *J* = 6,5 Hz), 119,93 (d, *J* = 5,9 Hz), 119,34 (d, *J* = 0,9 Hz), 117,43, 110,40 (d, *J* = 35,3 Hz), 97,08, 61,48, 29,91, 24,93, 20,53, 17,61. MS m/e 380 (M + Na).

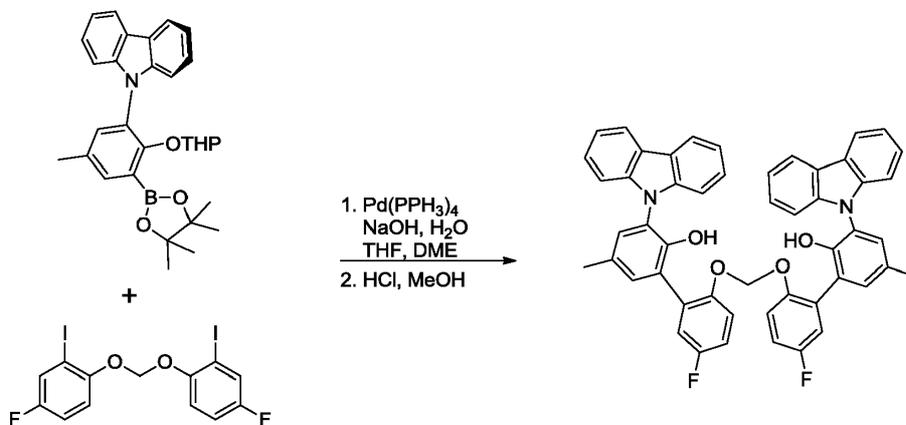


Preparación de 9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo)fenil)-9H-carbazol

5 A un matraz de tres bocas, de fondo redondo, secado al horno a 0-10 °C, y bajo atmósfera de N₂, se añadió 9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)-9H-carbazol (11,90 g, 33,29 mmol) y tetrahidrofurano seco (250 ml). Esta disolución se enfrió a 0-10 °C (baño de agua con hielo) durante aproximadamente 15 minutos y se añadió lentamente *N*-butillitio 2,5 M, en hexanos (20 ml, 50,00 mmol). Después de agitar durante 4 horas, se añadió lentamente 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (10,2 ml, 49,94 mmol). La mezcla se agitó durante una hora a 0-10°C, antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente, y luego se agitó durante 18 horas adicionales.

10 A la mezcla de reacción, se añadió bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (100 ml). La mezcla se extrajo con cuatro porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (200 ml), salmuera (200 ml), y luego se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y se concentraron para dar producto bruto como una espuma dorada. Este producto bruto se suspendió en acetonitrilo (50 ml) y se dejó reposar durante una hora a temperatura ambiente, antes de aislar el sólido por filtración al vacío. Los sólidos se lavaron con una pequeña porción de acetonitrilo frío y se secaron a alto vacío, para proporcionar 13,44 g (83,5%) del producto como un polvo blanco. ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8,14-8,08 (m, 2H), 7,71 (dd, *J* = 2,4, 0,8 Hz, 1H), 7,44-7,35 (m, 2H), 7,33-7,22 (m, 5H), 4,90 (t, *J* = 2,9 Hz, 1H), 2,63 (ddd, *J* = 11,3, 10,1, 3,0 Hz, 1H), 2,59-2,51 (m, 1H), 2,38 (s, 3H), 1,77-1,64 (m, 1H), 1,40 (d, *J* = 4,6 Hz, 12H), 1,35-1,07 (m, 4H), 1,02-0,89 (m, 1H). ¹³RMN C (101 MHz, Cloroformo-*d*) δ 156,51, 141,22 (d, *J* = 7,2 Hz), 137,32, 133,69, 132,91, 130,02, 125,62, 123,25, 122,93, 119,75 (d, *J* = 1,2 Hz), 119,38 (d, *J* = 3,1 Hz), 110,92, 110,69, 101,79, 83,79, 61,22, 29,96, 24,91, 24,87 (d, *J* = 28,9 Hz), 20,42, 18,22. MS *m/e* 507 (M + Na).

20



Preparación de 6',6'''-(metilénbis(oxi))bis(3-(9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-metil-[1,1'-bifenil]-2-ol)

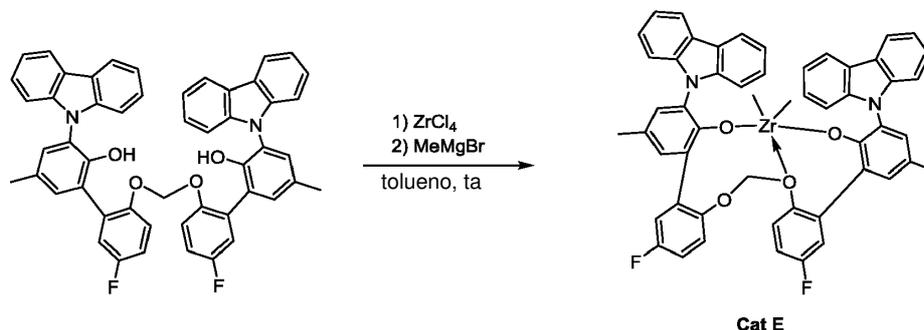
25 A un matraz de fondo redondo, bajo atmósfera de N₂ se añadió 9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-9H-carbazol (8,58 g, 17,25 mmol) (mmol ajustado en base a la pureza del 97,2% por HPLC), dimetoxietano (200 ml), una disolución de NaOH (2,16 g, 54,00 mmol) en agua (60 ml), tetrahidrofurano (60 ml) y bis(4-fluoro-2-yodofenoxi)metano (4,00 g, 8,20 mmol). El sistema fue purgado con N₂ durante aproximadamente 15 minutos y se añadió Pd(PPh₃)₄ (468 mg, 0,41 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C, durante 24 horas, y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriado, se formó un precipitado en el matraz de reacción, que se aisló por filtración al vacío, y se secó a alto vacío, durante una hora, para proporcionar ligando protegido bruto. El ligando protegido bruto se suspendió en una mezcla de tetrahidrofurano (500 ml) y metanol (250 ml), y luego se calentó a 60°C. Se añadió a la suspensión, HCl concentrado, hasta que la disolución se volvió ácida de acuerdo con el papel de pH, y luego se agitó a 60 °C durante 8 horas (a medida que progresaba la desprotección, todo el precipitado se disolvió gradualmente), y luego se dejó enfriar. y luego se concentró. El residuo se disolvió en cloruro de metileno (500 ml), se lavó con salmuera (500 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice y luego se concentró para proporcionar 5,65 g (88,5%) de ligando.

30 ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*6) δ 7,80 (s, 2H), 7,39 (ddd, *J* = 7,7, 1,2, 0,7 Hz, 4H), 6,60-6,52 (m, 4H), 6,50-6,36 (m, 12H), 6,29 (ddd, *J* = 23,0, 2,3, 0,7 Hz, 4H), 6,16 (ddd, *J* = 9,1, 8,2, 3,2 Hz, 12H), 4,92 (s, 2H), 1,45 (s, 6H). ¹³RMN C (101 MHz, DMSO-*d*6) δ 157,33 (d, *J* = 238,4 Hz), 151,00 (d, *J* = 2,2 Hz), 148,88, 140,97, 131,82, 130,32 (d, *J* = 8,2 Hz), 128,77 (d, *J* = 18,1 Hz), 127,05 (d, *J* = 1,3 Hz), 125,99, 124,40, 123,15, 120,35, 119,61, 118,04, 117,81, 117,27 (d*J* = 8,5

35

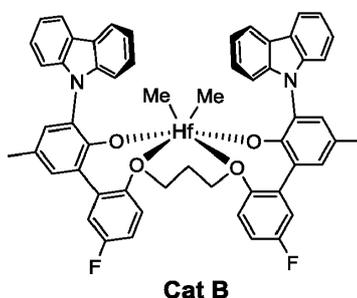
40

Hz), 115,13, 114,90, 110,43, 20,07. ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ -121,60 (td, J = 8,6, 4,8 Hz). MS m/e 796 (M + NH_4).

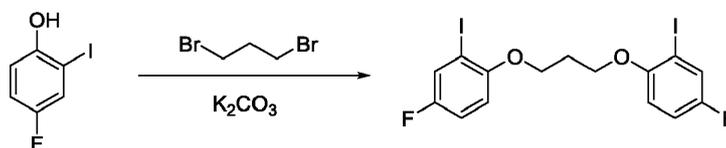


Preparación de Cat E

5 El ligando (0,500 g, 0,64 mmol) se mezcló con 40 ml de tolueno en una caja seca. El ZrCl_4 (0,150 g, 0,64 mmol) se suspendió en 10 ml de tolueno y se añadió rápidamente a la disolución agitada del ligando. El MeMgBr (0,96 ml, 2,89 mmol; disolución 3 M en éter dietílico) se añadió gota a gota a través de una jeringa. El color de la mezcla de reacción se volvió negro durante la adición del reactivo de Grignard. La mezcla se agitó durante 2 horas. La suspensión se filtró a través de un filtro de jeringa de PTFE de 0,45 micras, y luego el filtrado se redujo a sequedad al vacío. El residuo se
10 mezcló con 10 ml de tolueno y 5 ml de hexano, se filtró (0,45 micras), y el filtrado se concentró hasta aproximadamente 5 ml, a vacío, se filtró, y el filtrado se mezcló con un exceso de hexano (\sim 15 ml) para formar un precipitado blanco roto, que se filtró y se secó al vacío. El producto se disolvió en 10 ml de tolueno, y se añadieron 4-5 ml de hexano, causando un precipitado marrón claro, que se separó por filtración y se desechó. El filtrado se colocó en capas con hexano y se enfrió a -20 $^\circ\text{C}$, causando un precipitado blanco, que se filtró y se secó al vacío (215 mg, 37%). Para el catalizador E, un oxígeno (ubicación Z1 o Z2) está unido por enlace covalente dativo al Zr. ^1H RMN (400 MHz, C_6re_6) δ 8,02 (d, J = 7,7 Hz, 2H), 7,94 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,27 (m, 8H), 7,15 (m, 2H), 6,99 (m, 4H), 6,88 (d, J = 2,2 Hz, 2H), 6,83 (m, 2H), 6,16 (m, 4H), 4,72 (s, 2H), 2,14 (s, 6H), -1,12 (s, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, C_6re_6) δ 162,03, 159,58, 154,88, 147,33, 147,30, 142,32, 142,14, 134,42, 134,34, 131,00, 130,94, 130,34, 129,59, 129,58, 127,35, 126,91, 126,70, 124,93, 123,95, 122,06, 121,25, 120,73, 120,59, 120,50, 119,96, 119,72, 116,28, 116,05, 111,92, 109,61, 96,74, 44,04, 21,09.

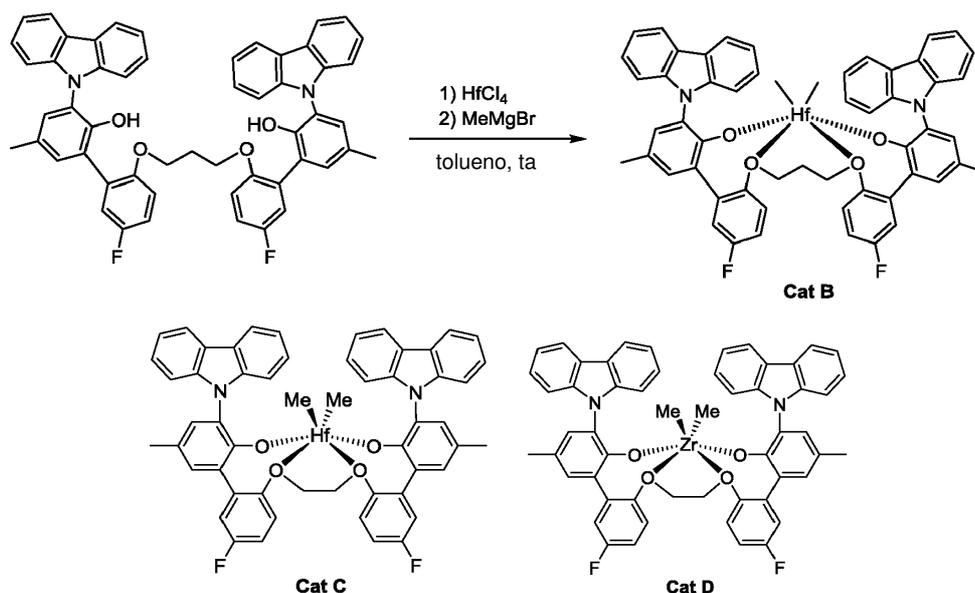


20 La síntesis de ligando utilizó las etapas de reacción descritas para la síntesis del ligando para Cat E, excepto por la diferencia en la etapa sintética que generó el fragmento del puente inferior. Para lograr esto, la preparación de bis(4-fluoro-2-yodofenoxi)metano fue reemplazada por la siguiente etapa sintética:

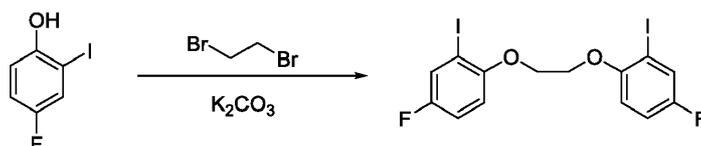


25 **Preparación de 1,3-bis(4-fluoro-2-yodofenoxi)propano:** Un matraz de 500 ml se cargó con 4-fluoro-2-yodofenol (15,00 g, 63,03 mmol), 1,3-dibromopropano (6,40 g, 31,68 mmol), K_2CO_3 (26,00 g, 188,4 mmol) y acetona (200 ml). La mezcla de reacción se agitó y se calentó a reflujo durante 24 horas. La mezcla se enfrió y se filtró. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria. El sólido resultante se recrystalizó en acetonitrilo, para proporcionar el producto deseado como cristales blancos (12,00 g, 74%). ^1H NMR (300 MHz, Cloroformo- d) δ 7,48 (m, 1H), 7,02 (m, 1H), 6,88 (m, 1H), 4,26 (t, J = 6,05 Hz, 4H) y 2,34 (quinteto, J = 6,05 Hz, 2H). Ms m/e 516.

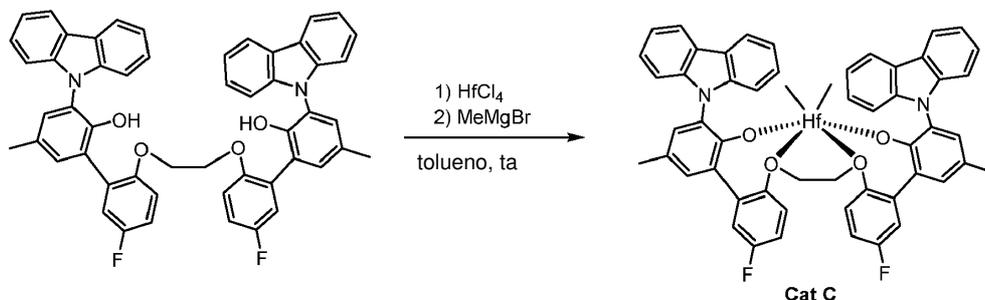
30 Cat B se sintetizó utilizando el procedimiento descrito para Cat E, con la excepción de ZrCl_4 fue reemplazado por HfCl_4 como se muestra a continuación.



5 La síntesis de ligando utilizó las etapas de reacción descritas para la síntesis del ligando para Cat E, excepto por la diferencia en la etapa sintética que generó el fragmento del puente inferior. Para lograr esto, la preparación de bis(4-fluoro-2-yodofenoxi)metano fue reemplazada por la preparación de 1,2-bis(4-fluoro-2-yodofenoxi)etano, como se muestra a continuación. Esta etapa se realizó siguiendo el procedimiento descrito para la síntesis de 1,3-bis(4-fluoro-2-yodofenoxi)propano:

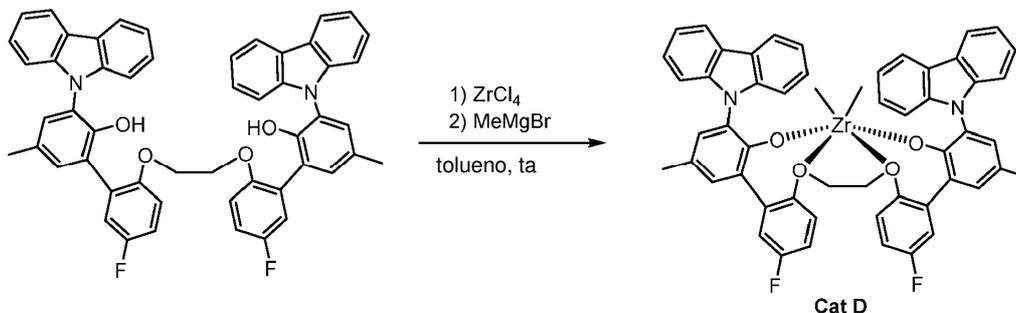


Cat C se sintetizó utilizando el procedimiento descrito para Cat B como se muestra a continuación:



10

Cat D se sintetizó utilizando el procedimiento descrito para Cat E como se muestra a continuación:



Experimental para polimerizaciones de etileno/1-octeno

15 Las copolimerizaciones de etileno/octeno se llevaron a cabo en un reactor por lotes Parr de 2 l. El reactor se calentó mediante un manto de calentamiento eléctrico y se enfrió mediante un serpentín de enfriamiento serpentino interno

que contenía agua de enfriamiento. Tanto el reactor como el sistema de calentamiento/enfriamiento se controlaron y monitorizaron mediante un ordenador de proceso CAMILE TG. El fondo del reactor estaba equipado con una válvula de descarga, que vaciaba el contenido del reactor en un recipiente de descarga SS, que se llenaba previamente con una disolución de eliminación de catalizador. La olla de descarga estaba ventilada a un tanque de purga de 136 L (30 galones), con el recipiente y el tanque N₂ purgado. Todos los productos químicos (etileno, 1-octeno, tolueno y disolventes de alcanos mixtos ISOPAR E (de ExxonMobil)) utilizados para la polimerización o la composición del catalizador se procesaron a través de columnas de purificación, para eliminar cualquier impureza que pudiera afectar la polimerización. El N₂ utilizado para transferencias también se hizo pasar a través de una columna para eliminar impurezas.

El reactor se cargó primero desde el tanque de inyección que contenía ISOPAR E y 1-octeno. El tanque de inyección se llenó a los puntos de ajuste de carga mediante el uso de una báscula de laboratorio, en la que se montó el tanque. Después de la adición de disolvente, el reactor se calentó hasta el punto de ajuste de temperatura de polimerización. Se añadió etileno al reactor cuando estaba a la temperatura de reacción, para mantener el punto de ajuste de la presión de reacción. Las cantidades de adición de etileno se monitorizaron mediante un medidor de flujo de micro-movimiento.

El catalizador y el activador de cocat-2 (1,2 equiv.) se mezclaron con la cantidad apropiada de tolueno para lograr una disolución de molaridad deseada. El catalizador y el activador se manipularon en una caja de guantes con atmósfera inerte, se introdujeron en una jeringa y luego se transfirió la presión al tanque de inyección de catalizador. Esto fue seguido por 3 enjuagues de tolueno (5 ml cada uno). Antes de la adición de etileno, se añadieron 10 μmoles de cocat-1 (MMAO) al reactor a través del tanque de inyección de catalizador. Se añadieron catalizador y activador cuando se alcanzó el punto de ajuste de presión del reactor.

Inmediatamente después de la adición del catalizador, comenzó el temporizador de ejecución. Usualmente, dentro de los primeros 2 minutos de ejecuciones exitosas del catalizador, se observó una exotermia, así como una disminución de la presión del reactor. A continuación, se añadió etileno mediante CAMILE (programa informático de control de proceso, versión 5) para mantener el punto de ajuste de la presión de reacción en el reactor. Estas polimerizaciones se realizaron durante 10 minutos, luego se detuvo el agitador y la válvula de descarga inferior se abrió para vaciar el contenido del reactor al recipiente de descarga. El contenido del recipiente de descarga se vertió en bandejas, que se colocaron en una campana de laboratorio, donde se evaporó el disolvente durante la noche. Las bandejas que contenían el polímero residual se transfirieron luego a un horno de vacío, donde se calentaron hasta 140 °C, al vacío, para eliminar cualquier disolvente restante. Después de que las bandejas se enfriaran a temperatura ambiente, se pesaron los polímeros para obtener rendimiento/eficiencia. Los resultados de polimerización se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de polimerización

Catalizador			Exotérmico	Eficiencia	Tm	Mw	Mw/Mn	Octeno
Nombre	μmol	Metal	(°C)	(g de polímero por g de metal)	(°C)	(g/mol)		% mol
CAT B ^b Comparativo	0,04	Hf	1,8	7.815.564	-27,3	466.063	2,28	33,4
CAT C ^b Comparativo	0,15	Hf	4,1	3.040.320	-36,6	2,399	1,99	31,7
CAT D ^b Comparativo	0,08	Zr	1,9	4.014.843	N/A	733*	1,57	36,7
CAT E ^b Inventivo	0,10	Zr	2,0	1.161.975	74,5	671	1,73	11,5

^bCondiciones de polimerización: reactor discontinuo de 2 litros, temperatura: 140 °C; ISOPAR-E: 605 g; 1-octeno: 300 g; presión de etileno: 1,99 MPa (288 psi); tiempo de ejecución: 10 min; Cocat-2: 1,2 equiv; Cocat-1 = MMAO-3A: 10 μmoles.
 *Un líquido.
 NA: Tm no se pudo detectar.

Cocat-1: MMAO

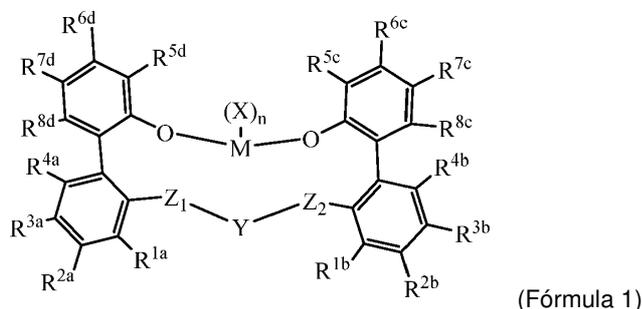
Cocat-2: metilbis(octadecil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)borato,

[HNMe(C₁₈H₃₇)₂][C₆F₅]₄].

Los resultados detallados en este documento demuestran que los complejos de metales de transición de la invención, representados por la Fórmula 1, son altamente activos para la producción de polímeros basados en etileno de muy bajo peso molecular a 140 °C, con buenas eficiencias para permitir un mayor rendimiento del reactor. Además, estos polímeros basados en etileno tienen valores altos de Tm (> 50 °C). Por lo tanto, los complejos de la invención pueden usarse para producir polímeros de muy bajo peso molecular, tales como componentes de cera, útiles para adhesivos de fusión en caliente y otros tipos de adhesivos.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de metal de transición molecular seleccionado de Fórmula 1:



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

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

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

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

Z₁ y Z₂ son cada una -O-;

10 Y es un puente de un solo átomo seleccionado entre los siguientes: -CHR-, -CRR'-, -CR₂-, -CH₂-, -SiR₂-, -SiRR'-, -GeR₂-, -NR-, -CHOR-, -N-NR₂, o -PR-, y

en donde cada R es independientemente un alquilo o un arilo, y

en donde cada R' es independientemente un alquilo o un arilo;

15 en donde cada 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} independientemente, se selecciona de lo siguiente: un hidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -OSi(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -O^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)O^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 no sustituido o un heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

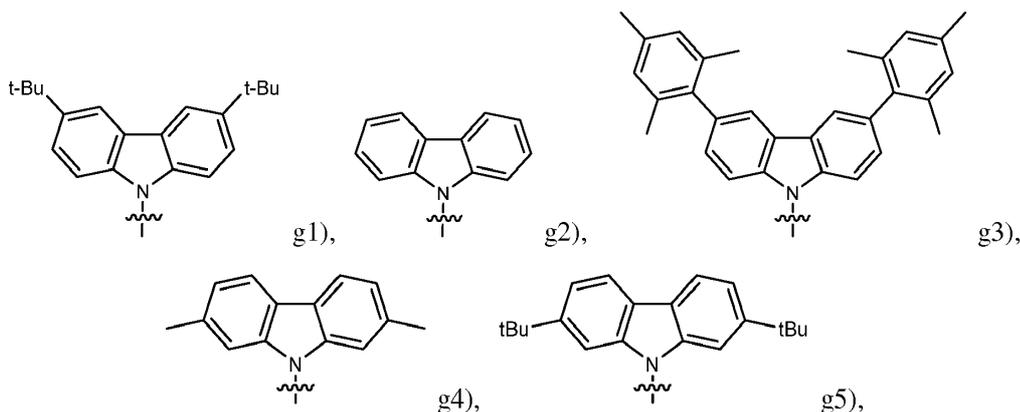
20 en donde, para la Fórmula 1, dos o más de R^{1a}, R^{2a}, R^{3a}, R^{4a}, R^{1b}, R^{2b}, R^{3b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d} y R^{8d} opcionalmente puede formar una o más estructuras de anillo; y

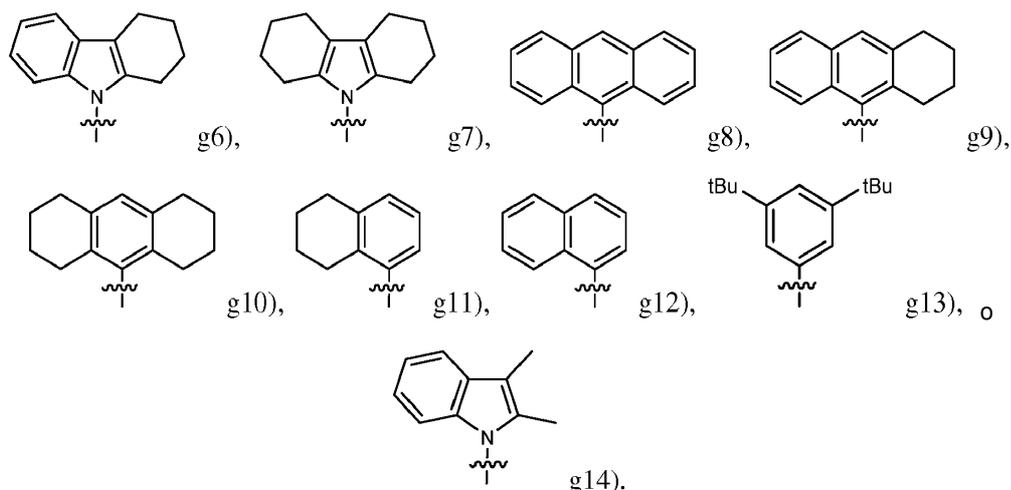
en donde Z₁ o Z₂ es covalente dativo (coordinada) a M;

en donde el término "hidrocarbilo sustituido" 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;

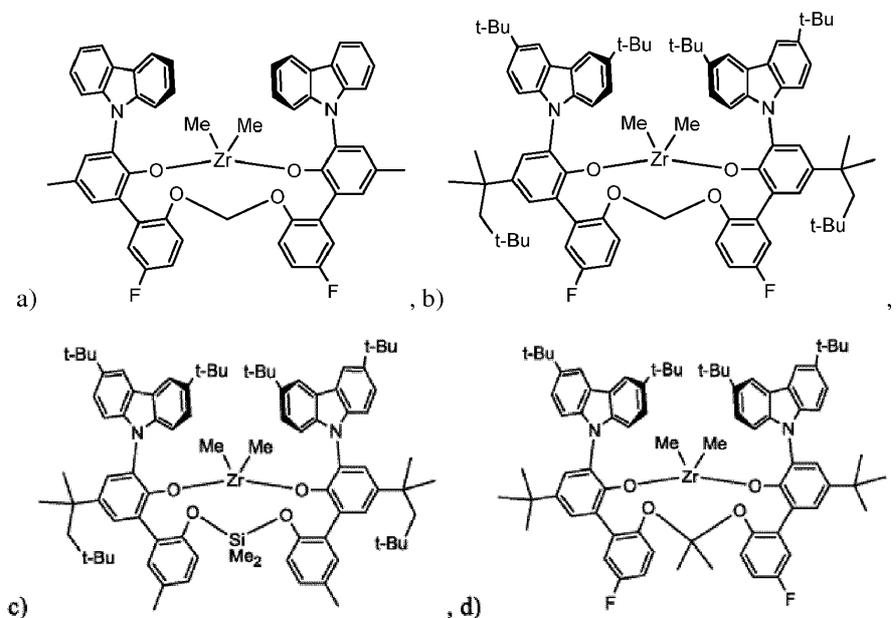
25 en donde el término "heterohidrocarbilo sustituido" se refiere a un heterohidrocarbilo en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo; y

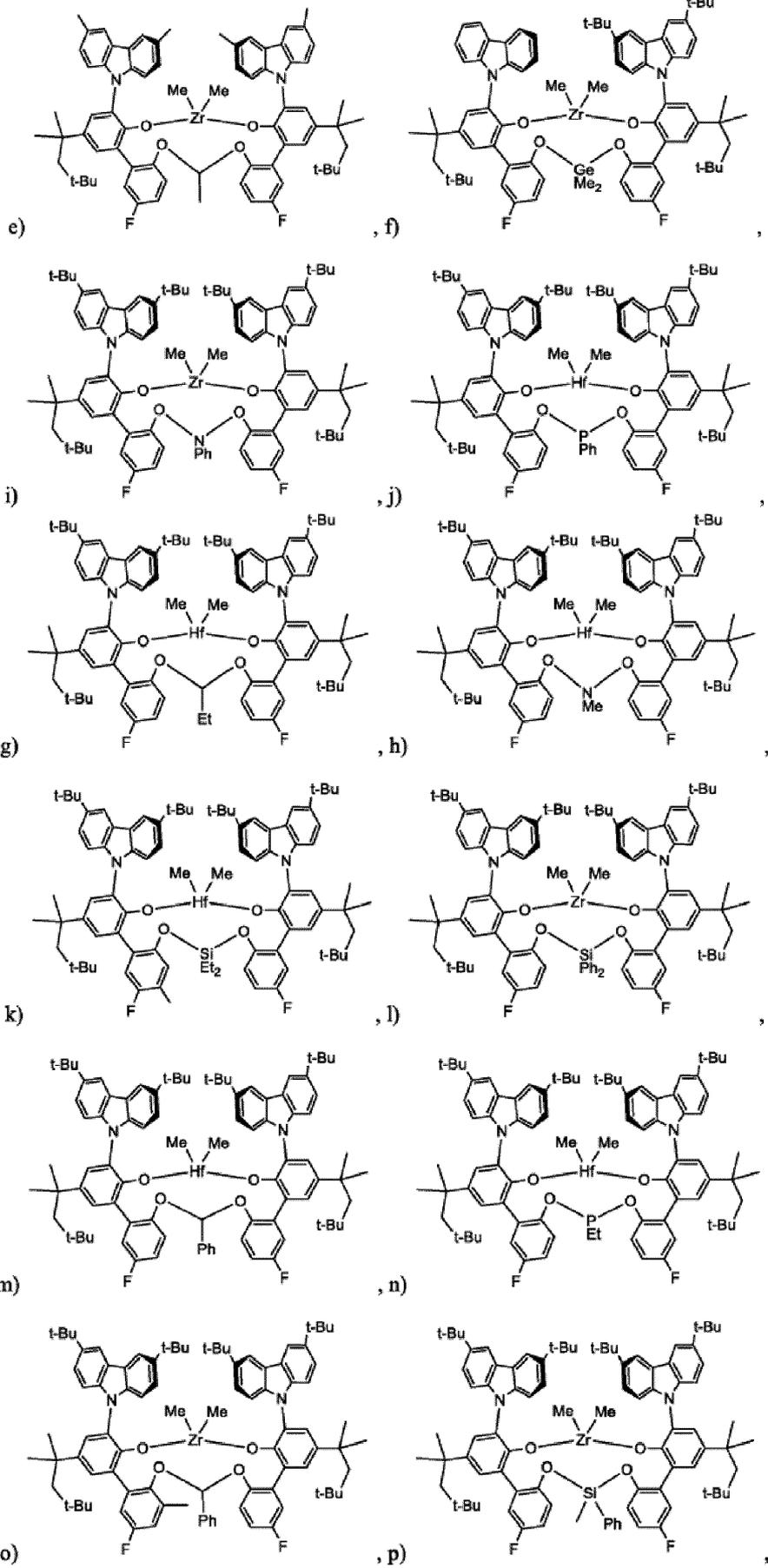
en donde R^{5c} y R^{5d} cada uno, independientemente, se selecciona de los siguientes grupos g1) a g14):

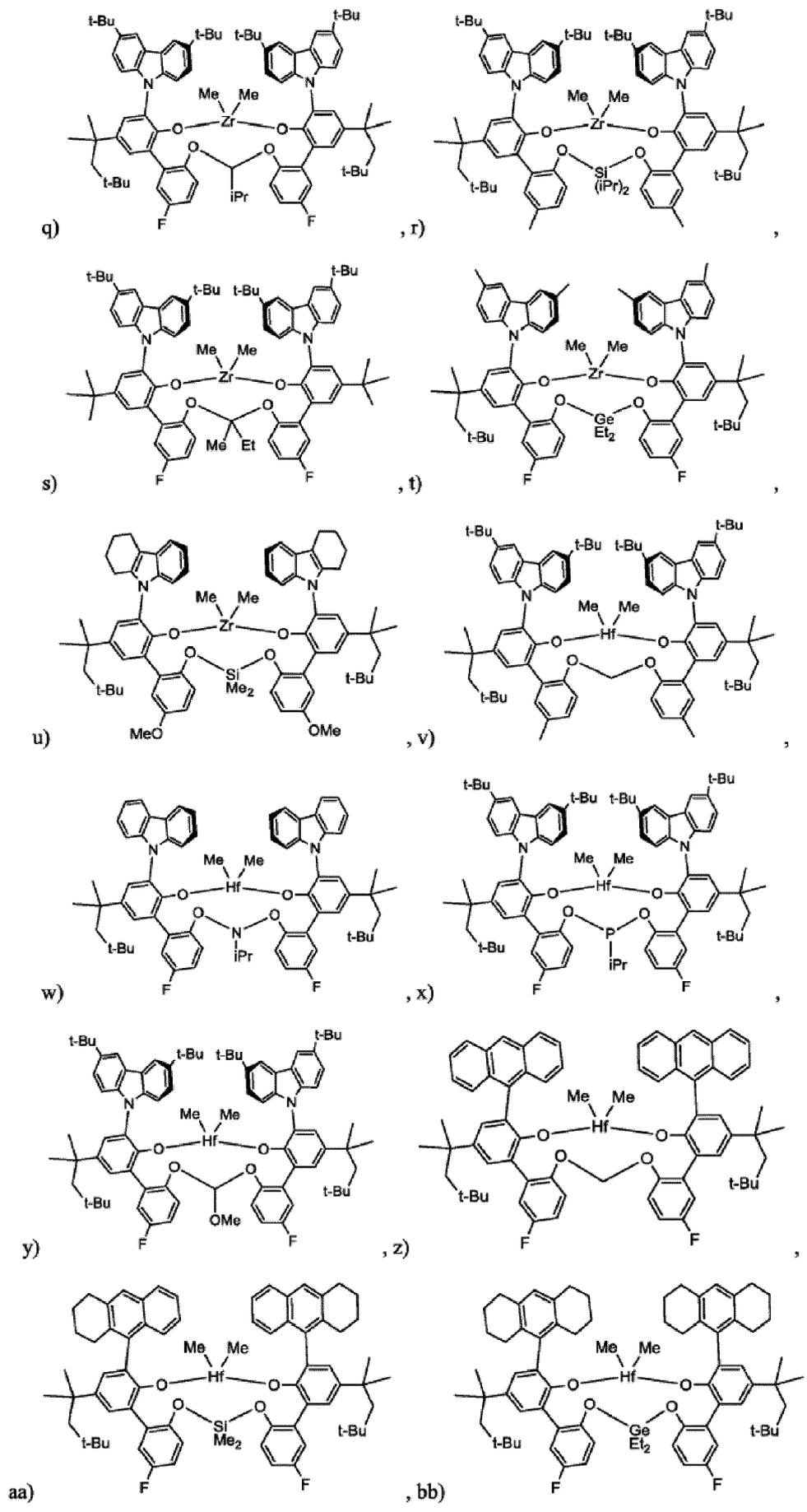


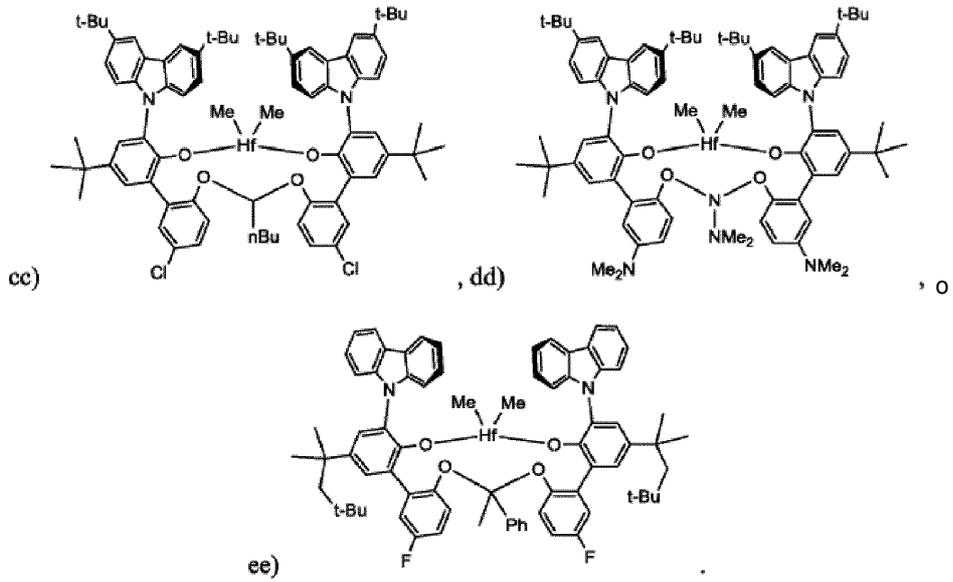


- 5 2. El complejo de metal de transición de la reivindicación 1, en donde n es 2, y cada X es independientemente un alquilo. molecular
3. El complejo molecular de metal de transición de la reivindicación 2, en donde que cada X es independientemente un alquilo(C1-C7), adicionalmente un alquilo(C1-C3), y adicionalmente cada X es metilo.
4. El complejo molecular de metal de transición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R^{3a} o R^{3b} cada uno, independientes, se seleccionan entre los siguientes; un halógeno, una amina, un alcoxilo o un alquilo.
- 10 5. El complejo molecular de metal de transición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R^{7c} y R^{7d} son cada uno independientemente un alquilo, adicionalmente un alquilo(C1-C20) y adicionalmente un alquilo(C1-C10).
6. El complejo molecular de metal de transición 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.
- 15 7. El complejo de molecular metal de transición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la Fórmula 1 se selecciona de las siguientes estructuras a) a ee):









8. Un proceso para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho proceso polimerizar una mezcla que comprende etileno, y opcionalmente al menos un comonómero, en presencia de al menos un complejo molecular de metal de transición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

5

FIG. 1

