

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 870**

51 Int. Cl.:

C07F 7/28 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2015 PCT/US2015/038269**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16003878**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2015 E 15736147 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3160973**

54 Título: **Sistemas catalíticos para la polimerización de olefina**

30 Prioridad:

30.06.2014 US 201462018841 P

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

30.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FONTAINE, PHILIP P.;
KLOSIN, JERZY;
SZUROMI, ENDRE;
IVERSON, CARL N.;
RICKAWAY, ZACH T.;
YOUNG, ANDREW J.;
BROWN, SUSAN G. y
FIGUEROA, RUTH**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 796 870 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

Sistemas catalíticos para la polimerización de olefina

Referencia a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. No. 62/018,841, presentada el 30 de junio de 2014 e incorporada aquí por referencia.

Antecedentes

10 Los polímeros basados en olefinas tales como los polímeros basados en etileno y/o los polímeros basados en propileno se producen vía varios sistemas catalíticos. La selección de tales sistemas catalíticos usados en el procedimiento de polimerización de los polímeros basados en olefinas es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de tales polímeros basados en olefina.

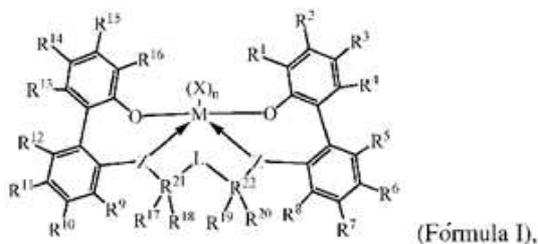
15 Los polímeros basados en etileno, tales como el polietileno, son conocidos por su uso en la fabricación de una amplia variedad de artículos. El procedimiento de polimerización de polietileno se puede variar de varias maneras para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes, que tienen diferentes propiedades físicas que hacen que las diferentes resinas sean apropiadas para su uso en diferentes aplicaciones. En general, se sabe que los polímeros basados en etileno se pueden producir en reactores de bucle en fase de disolución, en los que el monómero de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa olefina, que típicamente tienen de 3 a 10 átomos de carbono, se hacen circular en presencia de uno o más sistemas catalíticos, a presión, alrededor de un reactor de bucle, mediante una bomba de circulación. Los monómeros de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, están presentes en un diluyente líquido, tal como un alcano o isoalcano. También se puede añadir hidrógeno al reactor. Los sistemas catalíticos para producir polímeros basados en etileno pueden comprender típicamente un sistema catalítico basado en cromo, un sistema catalizador de Ziegler Natta y/o un sistema catalizador molecular (metalloceno o no metalloceno). Los reactivos en los diluyentes, y el sistema catalítico, se hacen circular, a una temperatura de polimerización elevada, alrededor del reactor de bucle, produciendo por ello homopolímero y/o copolímero de polietileno, dependiendo de si uno o más comonómeros están presentes o no. Periódicamente, o continuamente, parte de la mezcla de reacción, incluido el producto de polietileno disuelto en el diluyente, junto con etileno sin reaccionar y uno o más comonómeros opcionales, se retira del reactor de bucle. La mezcla de reacción, cuando se retira del reactor de bucle, se puede procesar para retirar el producto polimérico basado en etileno del diluyente y los reactivos sin reaccionar, siendo reciclados de nuevo al reactor de bucle típicamente el diluyente y los reactivos sin reaccionar. Alternativamente, la mezcla de reacción se puede enviar a un segundo reactor, por ejemplo, un reactor de bucle, conectado en serie al primer reactor de bucle, donde se puede producir una segunda fracción de polietileno.

El documento WO 2012/027448 se refiere a un procedimiento para polimerizar una olefina polimerizable y un catalizador para el mismo.

35 A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de sistemas catalíticos apropiados para la polimerización de poliolefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, todavía existe la necesidad de un procatalizador y un sistema catalítico, que muestre una alta reactividad hacia el hidrógeno y capacidad para producir polímeros de más alto peso molecular; facilitando de este modo la producción de polímeros altamente lineales en condiciones de polimerización óptimas. Adicionalmente, a pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de poliolefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, con propiedades mejoradas, todavía existe la necesidad de un polietileno que tenga propiedades mejoradas. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procatalizador y un sistema catalítico como se define en las reivindicaciones adjuntas a la presente. También se describe aquí un procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de Fórmula (I):



45

en la que:

M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en la que cuando n es 0, X está ausente; y

Cada X, independientemente, es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), o un haluro, y en el que cada X, independientemente, es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o

5 en la que dos Xs se toman conjuntamente para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y

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

Cada Z independientemente es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, -N[hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)]-, o -P[hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)]-; y

10 L es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, y

en la que, para L, el hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de conector de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que une R²¹ y R²² en la Fórmula (I) (a la que está unido L), o

15 en la que, para L, el heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de conector de 1 átomo a 10 átomos que une R²¹ y R²² en la Fórmula (I), en la que cada uno de los 1 a 10 átomos de la cadena principal del conector de 1 a 10 átomos de heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), independientemente, es uno de los siguientes: i) un átomo de carbono, ii) un heteroátomo, en el que cada heteroátomo es independientemente O o S, o iii) un sustituyente seleccionado de -S(O)-, -S(O)₂-, -Si(R^C)₂-, -Ge(R^C)₂-, -P(R^C)- o -N(R^C)-, y en la que cada R^C es, independientemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterociclocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido ; y

R²¹ y R²² son cada uno, independientemente, C o Si; y

25 de R¹ a R²⁰ cada uno, independientemente, se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un átomo de halógeno y un átomo de hidrógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido ; y

30 en la que, cuando R¹⁷ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁸ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno; y en la que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

35 en la que, cuando R¹⁸ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁷ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno; y en la que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y/o

40 en la que, cuando R¹⁹ es un átomo de hidrógeno, entonces R²⁰ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

45 en la que, cuando R²⁰ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

en la que, para la Fórmula I, dos o más de R¹ a R²², opcionalmente, puede formar una o más estructuras de anillo, y en la que cada estructura de anillo tiene de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno; y

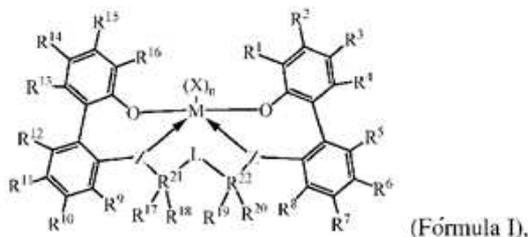
50 en la que, para la Fórmula I, uno o más átomos de hidrógeno pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más átomos de deuterio.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona procatalizadores y sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas,

polímeros basados en olefinas polimerizados con los mismos, y un procedimiento para producir los mismos.

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de Fórmula (I), como se describe anteriormente:



5 El procatalizador puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

Como se usa aquí, R1 = R¹, R2 = R², R3 = R³, etcétera. Como se conoce en la técnica, O es oxígeno, S es azufre, Si es silicio, etc.

10 Para la Fórmula I, cuando R¹⁷ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁸ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterociclocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -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 átomo de halógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

15 en la que, cuando R¹⁸ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁷ es un hidrocarbilo de C₁-C₄₀ sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -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(ON(R^C))₂, o un átomo de halógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y/o

20 en la que, cuando R¹⁹ es un átomo de hidrógeno, entonces R²⁰ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -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(ON(R^C))₂, o un átomo de halógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

25 en la que, cuando R²⁰ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -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(ON(R^C))₂, o un átomo de halógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido.

En una realización, para la Fórmula I, cada Z es un átomo de oxígeno.

En una realización, para Fórmula I, R²¹ y R²² son cada C (carbono).

30 Cada X es, independientemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀). En una realización adicional, ambos grupos X son iguales.

En una realización, cada X es, independientemente, un alquilo de (C₁-C₃), adicionalmente etilo o metilo, y adicionalmente metilo. En una realización adicional, ambos grupos X son iguales.

35 En una realización, para la Fórmula I, L se selecciona de los siguientes: -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂- o -CH₂-; y adicionalmente -CH₂CH₂- o -CH₂-, y adicionalmente -CH₂-.

En una realización, para la Fórmula I, cada hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), y cada heterociclocarbilo de (C₁-C₄₀) no está sustituido.

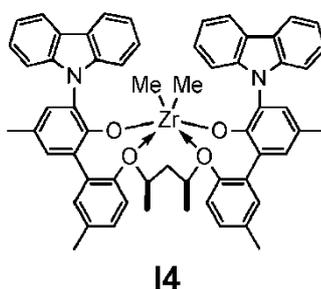
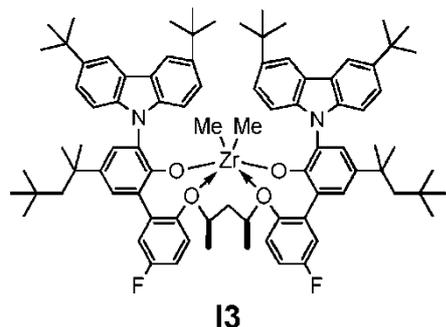
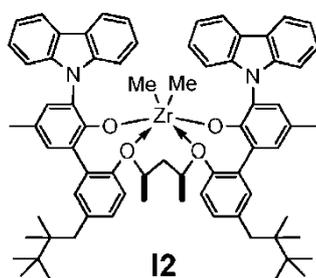
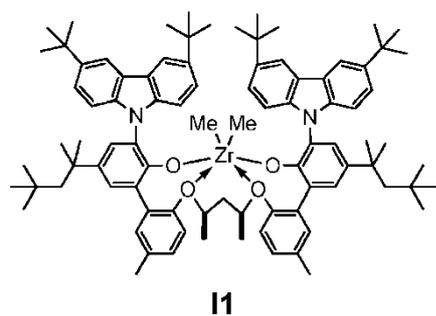
40 En una realización, para la Fórmula I, por lo menos un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), y/o por lo menos un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) está, independientemente, sustituido con por lo menos un sustituyente R^S, y en la que cada sustituyente R^S se selecciona independientemente de los siguientes: un átomo 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(ON(R^C))- o (R^C)₂NC(O)-; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido.

5 En una realización, para la Fórmula I, cada hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), y cada heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) están, independientemente, sustituidos con por lo menos un sustituyente R^S, y en la que cada sustituyente R^S se selecciona independientemente de los siguientes: 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(ON(R^C)- o (R^C)₂NC(O)-; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido.

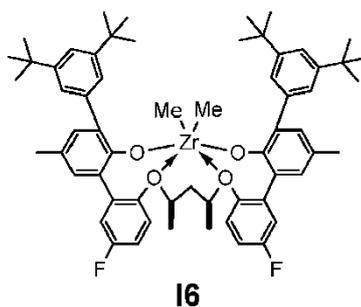
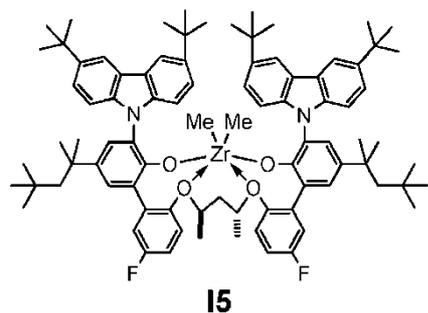
En una realización no según la presente invención, para la Fórmula 1, dos o más de R¹ a R²² no forman una o más estructuras de anillo.

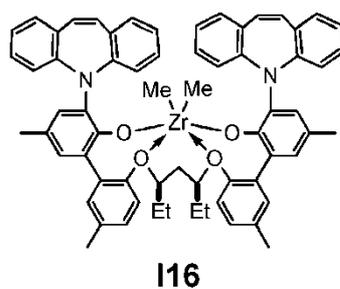
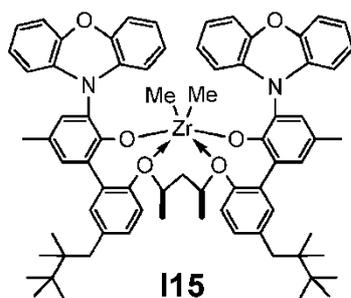
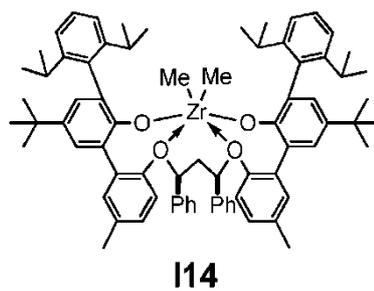
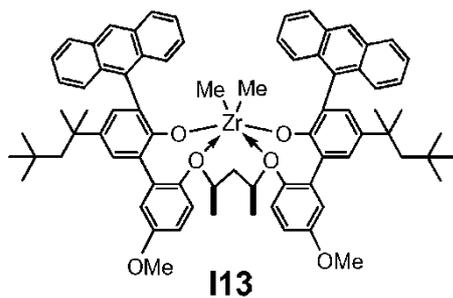
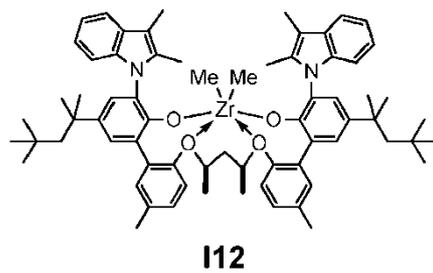
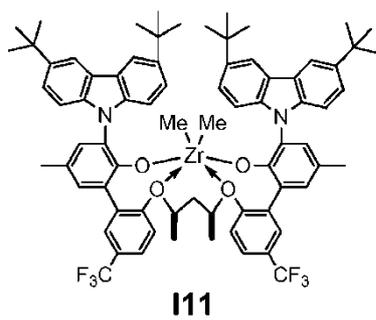
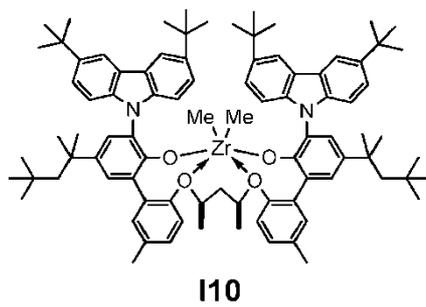
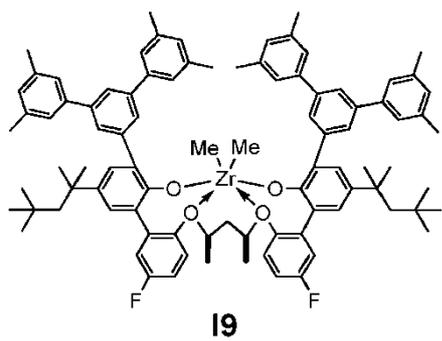
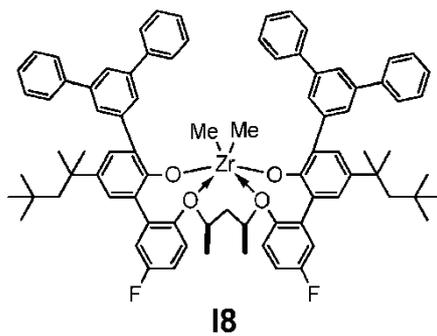
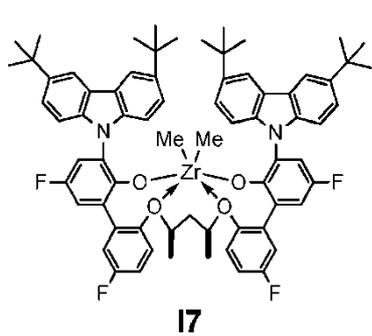
10 En una realización, la Fórmula I no contiene uno o más átomos de deuterio.

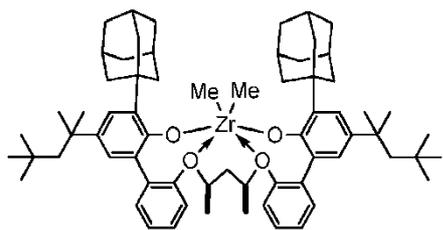
En una realización, para la Fórmula I, el procatalizador se selecciona del grupo que consiste en los siguientes I1 a I76 excluyendo I3, I5, I13, I17, I18, I19, I21, I24, I47, I54, I57, I61, I62, I63 y I68, que no son según la presente invención:



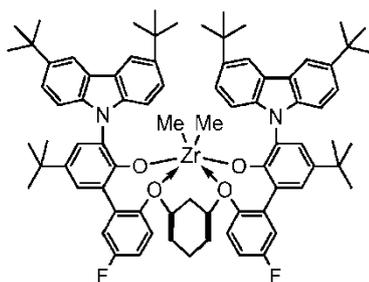
15



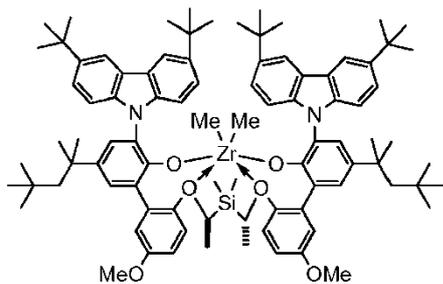




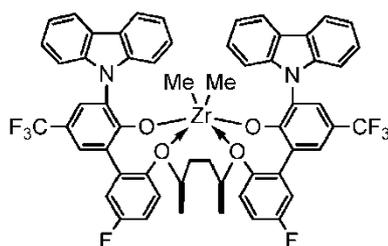
I17



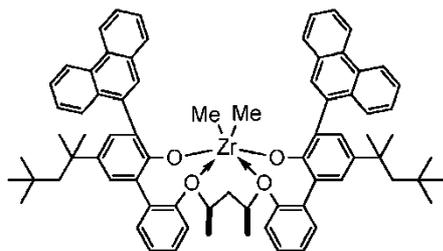
I18



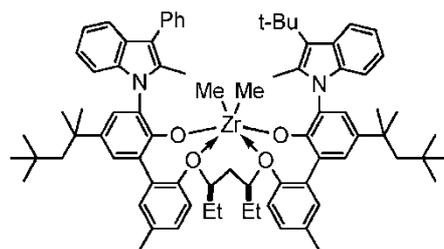
I19



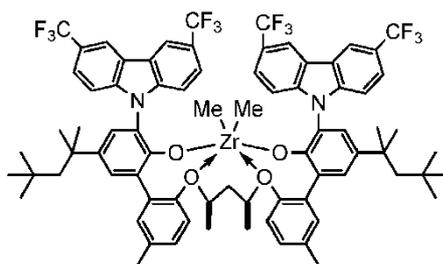
I20



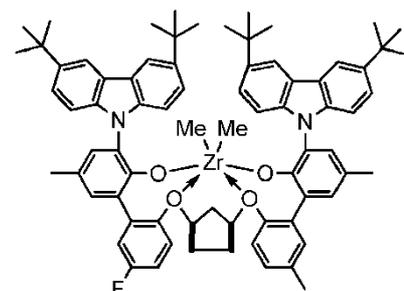
I21



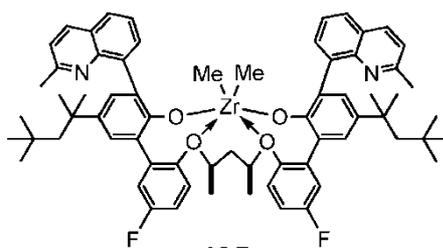
I22



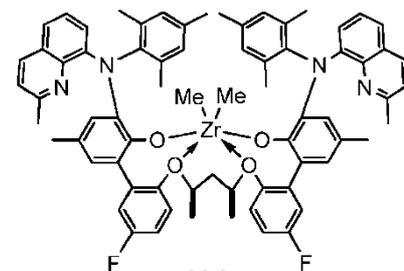
I23



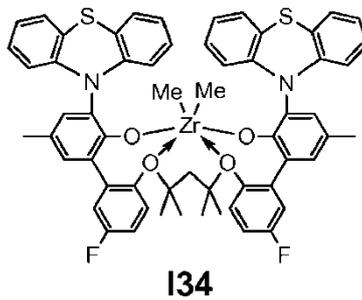
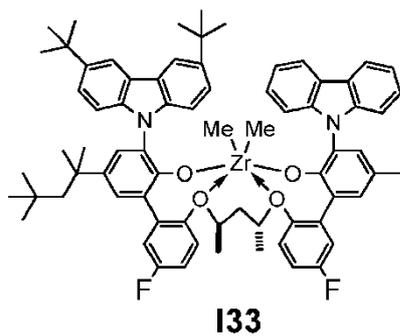
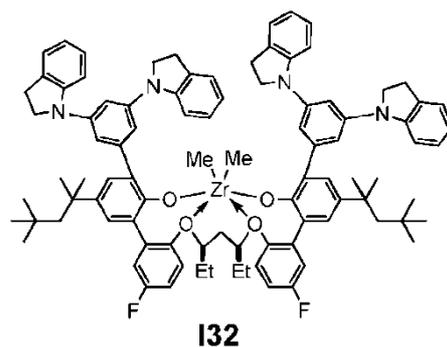
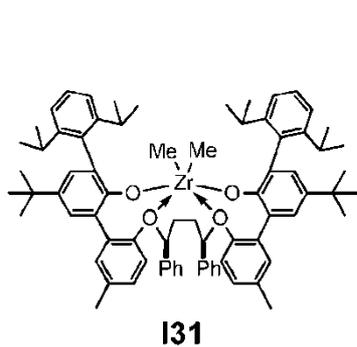
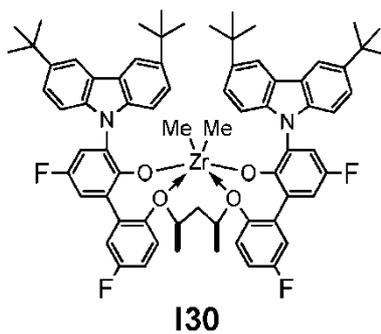
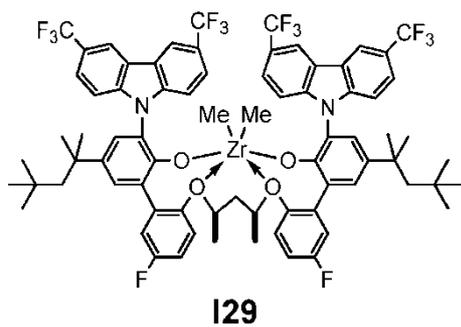
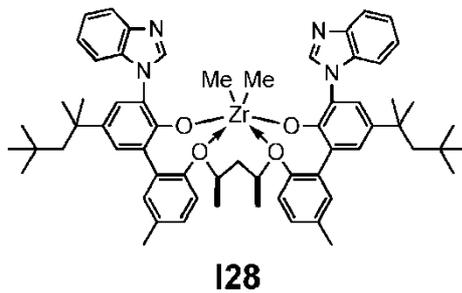
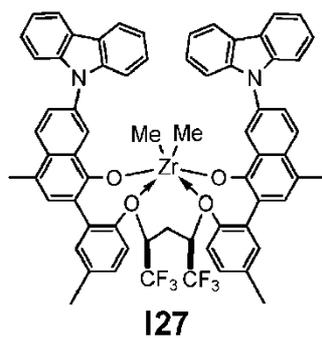
I24

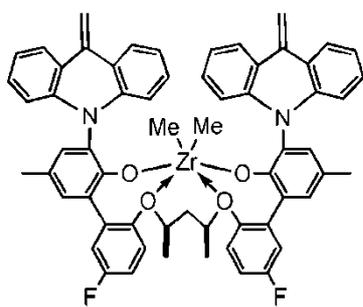


I25

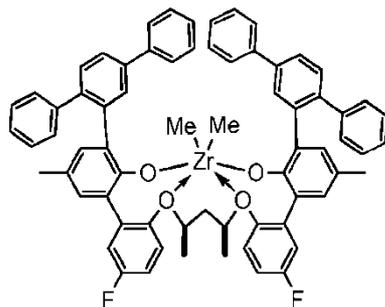


I26

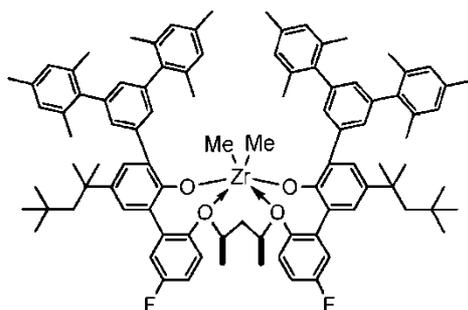




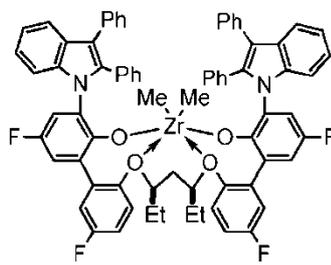
135



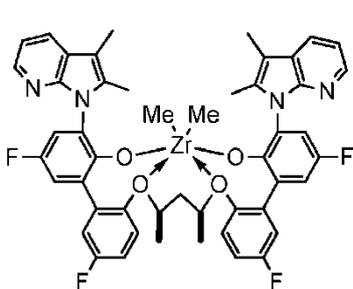
136



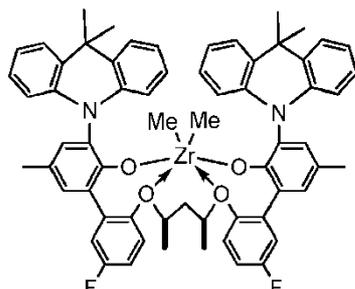
137



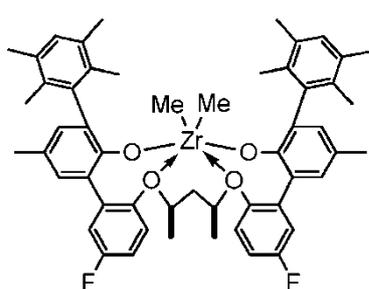
138



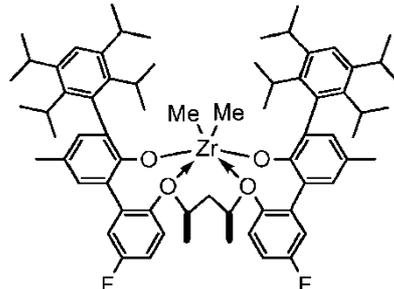
139



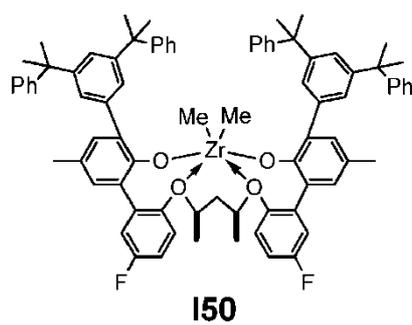
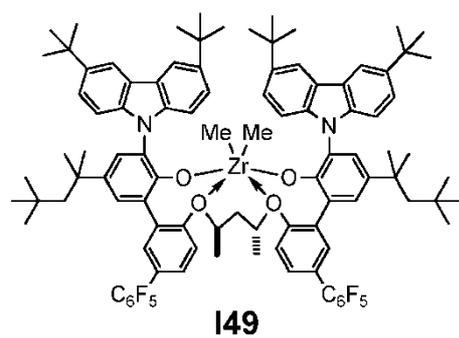
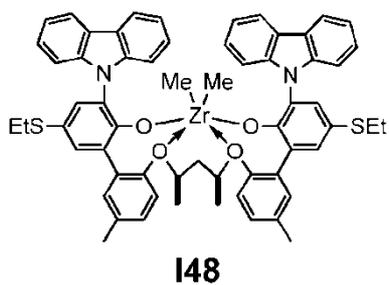
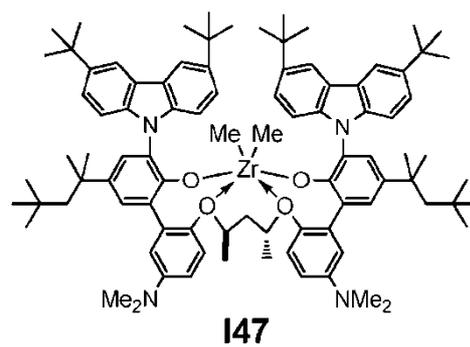
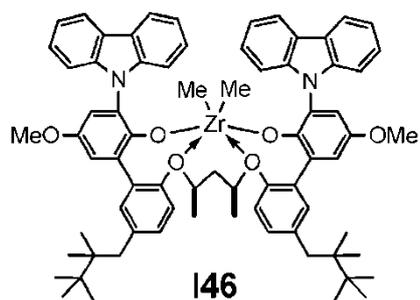
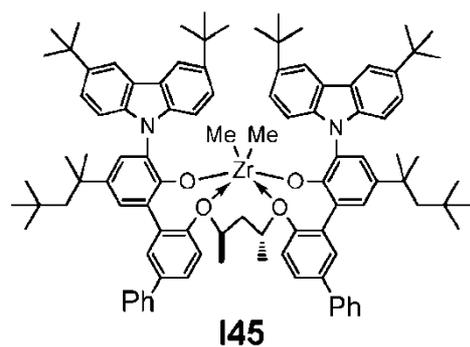
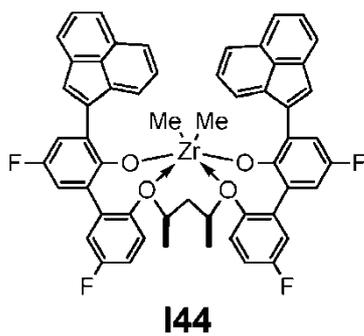
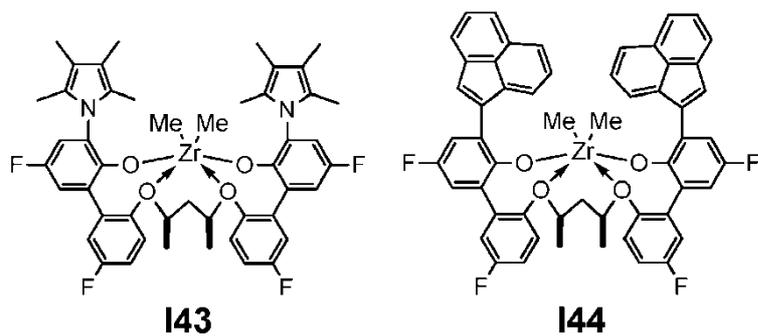
140

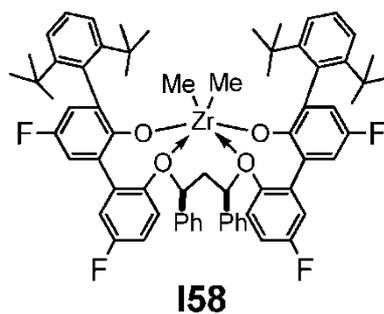
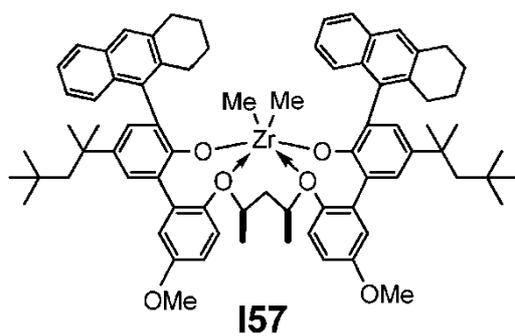
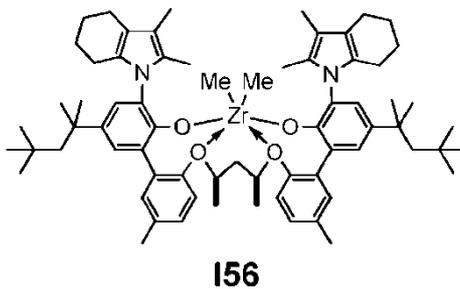
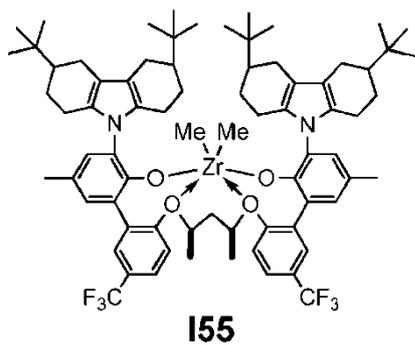
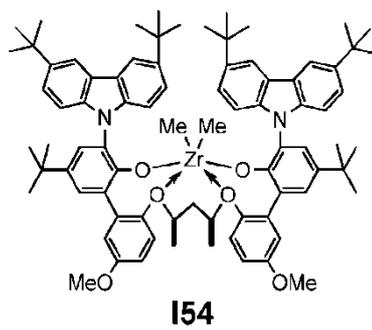
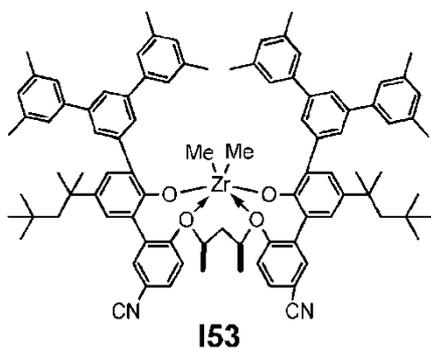
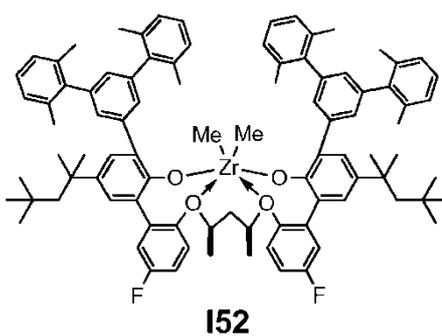
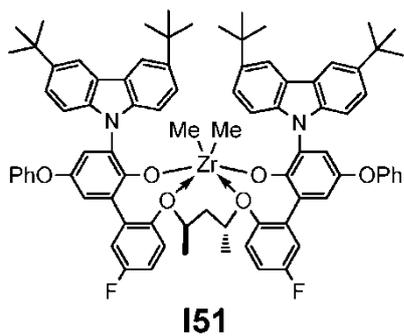


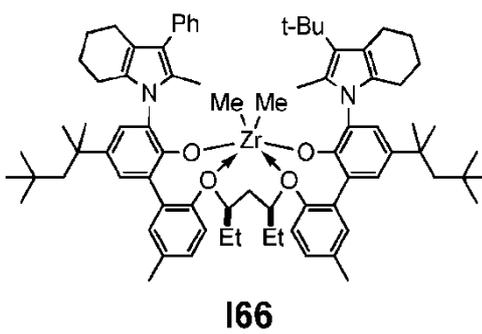
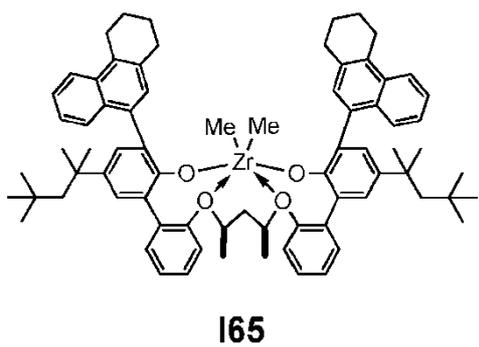
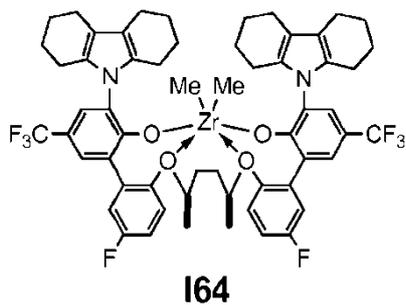
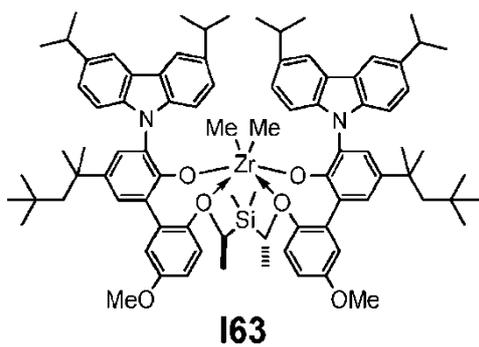
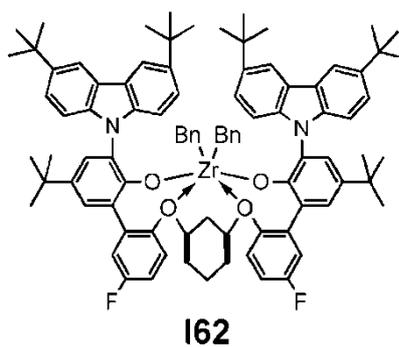
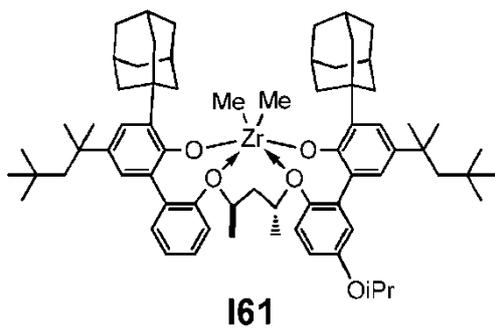
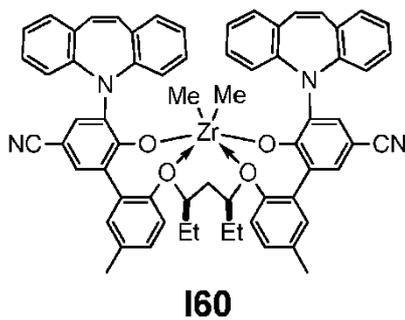
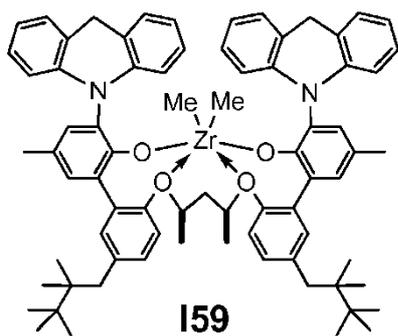
141

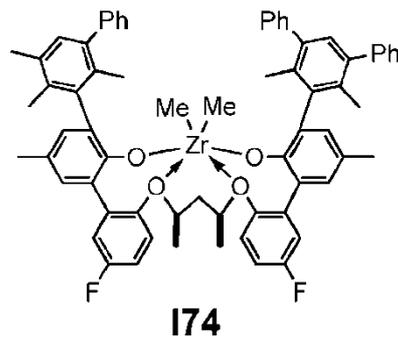
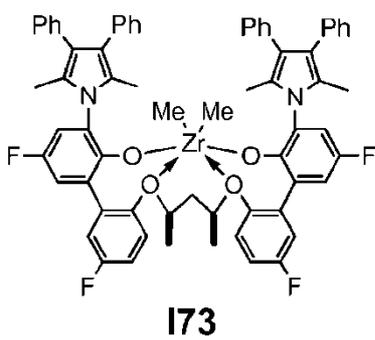
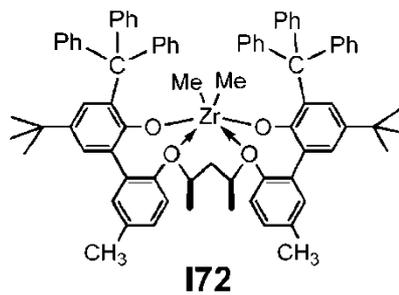
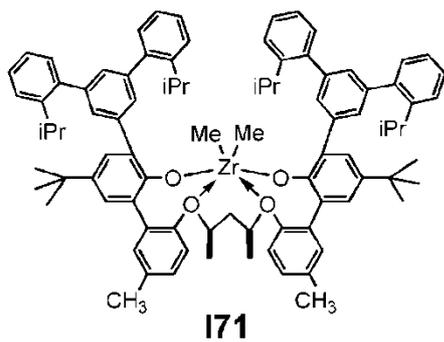
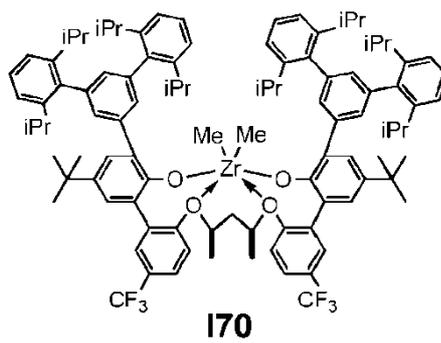
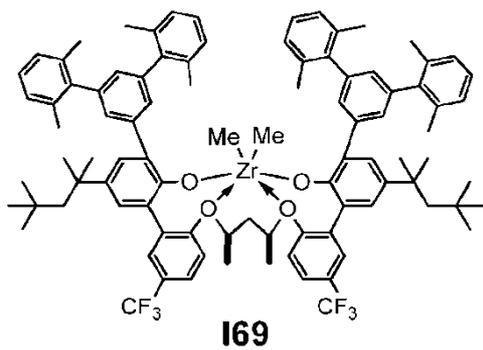
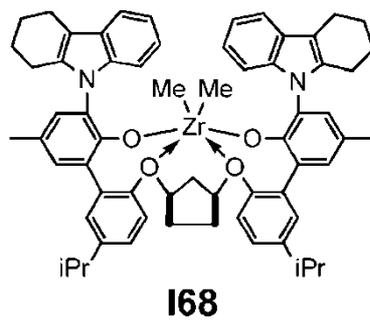
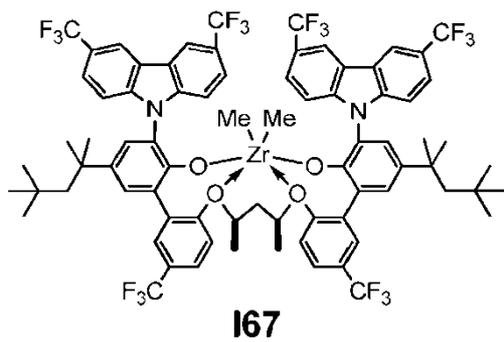


142









En una realización, para la Fórmula I, R⁶ y R¹¹ son cada uno, independientemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) no sustituido o un halógeno. En una realización adicional, R⁶ y R¹¹ son cada uno, independientemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) no sustituido, adicionalmente un hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) no sustituido, adicionalmente un hidrocarbilo de (C₁-C₁₀) no sustituido, adicionalmente un hidrocarbilo de (C₁-C₅) no sustituido, y adicionalmente un hidrocarbilo de (C₁-C₃) no sustituido. En otra realización, para la Fórmula I, R⁶ y R¹¹ son cada uno, independientemente un halógeno, y adicionalmente Cl o F, y adicionalmente F.

La invención también proporciona un sistema catalítico que comprende el producto de reacción de lo siguiente:

A) uno o más procatalizadores de cualquier realización descrita aquí, o una combinación de dos o más realizaciones descritas aquí; y

10 B) uno o más cocatalizadores. En una realización adicional, la relación del "número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de Fórmula (I)" al "número total de moles del uno o más cocatalizadores" es de 1:10000 a 100:1.

15 También se describe aquí un procedimiento de polimerización que comprende polimerizar etileno, opcionalmente con una o más α -olefinas, en presencia de un sistema catalítico de la invención, para formar un polímero basado en etileno.

También se describe aquí un procedimiento de polimerización que comprende polimerizar propileno, opcionalmente con etileno o una o más α -olefinas de C₄ y superiores, en presencia de un sistema catalítico de la invención, para formar un polímero basado en propileno.

20 También se describe aquí un polímero basado en etileno formado a partir de un procedimiento de polimerización de la invención de una o más realizaciones descritas aquí.

También se describe aquí un polímero basado en propileno formado a partir de un procedimiento de polimerización de la invención de una o más realizaciones descritas aquí.

En otra realización, la presente invención proporciona un sistema catalítico que comprende procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (I), como se describió anteriormente y uno o más cocatalizadores.

25 También se describe aquí un polímero basado en olefinas que comprende la reacción de polimerización de una o más α -olefinas en presencia de por lo menos uno o más sistemas catalíticos de la invención, y opcionalmente uno o más sistemas catalíticos distintos en uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, serie o combinaciones de los mismos.

30 También se describe aquí un método para producir un polímero basado en olefina que comprende las etapas de: (1) proporcionar por lo menos uno o más sistemas catalíticos de la invención, y opcionalmente uno o más de otros sistemas catalíticos; (2) polimerizar una o más α -olefinas en presencia de por lo menos uno o más sistemas catalíticos de la invención, y opcionalmente uno o más de otros sistemas catalíticos en uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, serie o combinaciones de los mismos; y (3) producir por ello un polímero basado en olefina.

35 También se describe aquí un artículo que comprende el polímero basado en olefina descrito anteriormente.

También se describe aquí una composición catalítica, un procedimiento de polimerización, un polímero basado en olefina, artículos hechos a partir del mismo, de acuerdo con cualquiera de las descripciones anteriores, excepto que Z es O.

40 Como se mencionó anteriormente, la presente invención emplea uno o más complejos metal-ligando de Fórmula (I), que se describe aquí usando terminología de grupo químico convencional. Cuando se usa para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono (por ejemplo, alquilo de (C₁-C₄₀)), la expresión entre paréntesis (C₁-C₄₀) se puede representar mediante la forma "(C_x-C_y)", que quiere decir que la versión no sustituida del grupo químico comprende desde un número x de átomos de carbono hasta un número y de átomos de carbono, en la que cada x e y independientemente es un número entero como se describe para el grupo químico.

45 El término "sustituido", como se usa aquí, con respecto a un compuesto químico, se refiere a un sustituyente que comprende por lo menos un heteroátomo (por ejemplo, O, S, N, P, etc.). Los sustituyentes incluyen, pero no están limitados a, los sustituyentes R^S, como se indicó anteriormente, como los siguientes: 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(ON(R^C)-) y (R^C)₂NC(O)-; en las que R^C se describe anteriormente.

La expresión "no sustituido", como se usa en aquí, con respecto a un compuesto químico, se refiere a la falta de un sustituyente que comprenda por lo menos un heteroátomo (por ejemplo, O, S, N, P, etc.).

El término "hidrocarbilo", como se usa aquí, se refiere a un grupo químico monovalente (monorradical o radical) que

contiene solo átomos de hidrógeno y carbono.

La expresión "hidrocarbilo sustituido", como se usa aquí, se refiere a un hidrocarbilo, en el que por lo menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un sustituyente que comprende por lo menos un heteroátomo.

5 El término "heterohidrocarbilo", como se usa aquí, se refiere a un hidrocarbilo, en el que por lo menos un átomo de carbono, o grupo CH, o grupo CH₂, está sustituido por un heteroátomo o un grupo químico que contiene por lo menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, entre otros, O, N, P y S.

La expresión "heterohidrocarbilo sustituido", como se usa aquí, se refiere a un heterohidrocarbilo en el que por lo menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un sustituyente que comprende por lo menos un heteroátomo.

10 El término "hidrocarbilenos", como se usa aquí, se refiere a un grupo químico divalente (diradical) que contiene solo átomos de hidrógeno y carbono.

La expresión "hidrocarbilenos sustituido", como se usa aquí, se refiere a un hidrocarbilenos, en el que por lo menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un sustituyente que comprende por lo menos un heteroátomo.

15 El término "heterohidrocarbilenos", como se usa aquí, se refiere a un hidrocarbilenos, en el que por lo menos un átomo de carbono, o grupo CH, o grupo CH₂, está sustituido por un heteroátomo o un grupo químico que contiene por lo menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, entre otros, O, N, P y S.

La expresión "heterohidrocarbilenos sustituido", como se usa aquí, se refiere a un heterohidrocarbilenos, en el que por lo menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende por lo menos un heteroátomo.

20 En algunas realizaciones, cada uno de los grupos químicos (por ejemplo, X, L, de R¹ a R²², etc.) del complejo metal-ligando de Fórmula (I) puede ser no sustituido (por ejemplo, sin el uso de un sustituyente R^S). En otras realizaciones, por lo menos uno de los grupos químicos del complejo metal-ligando de Fórmula (I) contiene independientemente uno o más de los sustituyentes (por ejemplo, R^S). Preferiblemente, teniendo en cuenta todos los grupos químicos, no hay más de un total de 20 R^S, más Preferiblemente no más de un total de 10 R^S, y aún más Preferiblemente no más de un total de 5 R^S en el complejo metal-ligando de Fórmula (I). Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R^S, cada R^S independientemente está unido a un átomo igual o diferente.

25 Como se usa aquí, el término "hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" se refiere a un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. Cada radical hidrocarbonado puede ser independientemente aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y poli-cíclico, policíclico condensado y no condensado, incluido bicíclico o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos, y cada radical hidrocarbonado independientemente es igual o diferente de otro radical hidrocarbonado, respectivamente. Cada radical hidrocarbonado puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R^S, como se definieron anteriormente. Un "hidrocarbilo de (C₁-C₃₀)" se define de manera similar, como se discutió anteriormente para el "hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)".

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

35 Como se usa aquí, la expresión "hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀)" se refiere a un diradical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. Cada diradical 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 poli-cíclico, policíclico condensado y no condensado, que incluye bicíclico o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos, y cada uno de los radicales hidrocarbonados independientemente es el mismo o diferente de otro radical hidrocarbonado, respectivamente. Adicionalmente el radical hidrocarbonado puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R^S, como se definieron anteriormente.

40 Preferiblemente, un hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) independientemente es un cicloalquil de (C₃-C₂₀)-alquilenos de (C₁-C₂₀), arilo de (C₆-C₄₀) o aril de (C₆-C₂₀)-alquilenos de (C₁-C₂₀). Más Preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) mencionados anteriormente tienen independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)), y aún más Preferiblemente un máximo de 12 átomos de carbono. El hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R^S, como se definieron anteriormente.

45 La expresión "heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" se refiere a un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. Cada heterohidrocarburo puede comprender independientemente uno o más heteroátomos O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), en las que independientemente cada R^C es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir, cada R^P es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir; y cada R^N es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir. Cada heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) independientemente puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena

ramificada, cíclico (incluyendo mono- y poli-cíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada uno es, respectivamente, igual o diferente del otro. Un "heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀)" se define de manera similar, como se discutió anteriormente para el "heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀)".

- 5 La expresión "heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" se refiere a un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono. Cada heterohidrocarbilo independientemente puede comprender uno o más heteroátomos O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), en las que independientemente cada R^C es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir, cada R^P es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir; y cada R^N es hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir. Cada heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) independientemente es no sustituido o sustituido (por ejemplo, por uno o más R^S),
10 aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico (incluido mono- y poli-cíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de ellos; y cada uno es, respectivamente, igual o diferente del otro.

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

- Preferiblemente, el heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) independientemente es heterocicloalquil de (C₂-C₁₉)-alquileo de (C₁-C₂₀), cicloalquil de (C₃-C₂₀)-heteroalquileo de (C₁-C₁₉), heterocicloalquil de (C₂-C₁₉)-heteroalquileo de (C₁-C₂₀), heteroarilo de (C₁-C₄₀), heteroaril de (C₁-C₁₉)-alquileo de (C₁-C₂₀), aril de (C₆-C₂₀)-heteroalquileo de (C₁-C₁₉),
20 o heteroaril de (C₁-C₁₀)-heteroalquileo de (C₁-C₂₀).

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

- 25 Preferiblemente, no hay enlaces O-O, S-S u O-S, distintos de los enlaces O-S en un S(O) o grupo funcional diradical S(O)₂, en el complejo metal-ligando de Fórmula (I). Más Preferiblemente, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S, distintos de los enlaces O-S en un S(O) o grupo funcional diradical S(O)₂, en el complejo metal-ligando de Fórmula (I).

- El término "saturado" quiere decir que carece de enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono y
30 (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces dobles carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio.

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

- M es circonio. M está en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4. n es 0, 1, 2 o 3. Cada X independientemente
35 es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman conjuntamente para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico. X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de Fórmula (I) es, en general, neutro. En algunas realizaciones, cada X es independientemente el ligando monodentado. En una realización, cuando hay dos o más ligandos monodentados X, cada X es igual. 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 es independientemente un carbanión hidrocarbilo de (C₁-C₄₀). Los ligandos monoaniónicos también descritos aquí incluyen carbanión heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), haluro, nitrato, HC(O)⁻, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-C(O)⁻, HC(ON(H))⁻, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-C(ON(H))⁻, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)-C(O)N(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))⁻, R^KR^LB⁻, R^KR^LN⁻, R^KO⁻, R^KS⁻, R^KR^LP⁻ o R^MR^KR^LSi⁻, en las que cada R^K, R^L, y R^M independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), o R^K y R^L se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilo de (C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) y R^M es como se definió anteriormente.
40

- En algunas realizaciones, por lo menos un ligando monodentado de X independientemente es el ligando neutro. En una realización no según la presente invención, el ligando neutro es un grupo base de Lewis neutro que es R^XNR^KR^L, R^KO^L, R^KSR^L o R^XPR^KR^L, en las que cada R^X independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀),
50 [hidrocarbilo de (C₁-C₁₀)]₃Si, [hidrocarbilo de (C₁-C₁₀)]₃Si-hidrocarbilo de (C₁-C₁₀), o heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) y cada R^K y R^L independientemente es como se definió anteriormente.

- En algunas descripciones, cada X es un ligando monodentado que independientemente es un átomo de halógeno, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) no sustituido, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)-C(O)O- no sustituido, o R^KR^LN- en la que cada uno de R^K y R^L independientemente es un hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) no sustituido. En algunas descripciones, cada ligando monodentado X es un átomo de cloro, hidrocarbilo de (C₁-C₁₀) (por ejemplo, alquilo de (C₁-C₆) o bencilo), hidrocarbilo de (C₁-C₁₀)-C(O)O- no sustituido, o R^KR^LN- en la que cada uno de R^K y R^L independientemente es un hidrocarbilo de (C₁-C₁₀) no sustituido.
55

En algunas realizaciones, hay por lo menos dos X y las dos X se toman conjuntamente para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. En una realización, el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula $(R^D)_2C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)_2$, en la que cada R^D independientemente es H, alquilo de (C₁-C₆), fenilo o naftilo 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 la que cada R^E independientemente es H, alquilo de (C₁-C₆), fenilo o naftilo 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 descripción, cada ligando dianiónico es independientemente carbonato, oxalato (es decir, $^-\text{O}_2\text{CC}(\text{O})\text{O}^-$), dicarbanión hidrocarbilenos de (C₂-C₄₀), dicarbanión heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀), o sulfato.

Como se mencionó 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 metal-ligando de Fórmula (I) es, en general, neutro.

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

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

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

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

En algunas realizaciones, L se selecciona de los siguientes: -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, 1,3-ciclopentano-diilo; o 1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del conector de 4 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂C(CH₃)₂CH₂-, 1,2-bis(metilen)ciclohexano; o 2,3-bis(metilen)-biciclo[2.2.2]octano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del conector de 5 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o 1,3-bis(metilen)ciclohexano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del conector de 6 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o 1,2-bis(etilen)ciclohexano).

Componente cocatalítico

El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (I) se vuelve catalíticamente activo poniéndolo en contacto o combinándolo con el cocatalizador de activación o usando una técnica de activación como las que se conocen en la técnica para uso con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Los cocatalizadores de activación apropiados para su uso aquí incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminóxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos no coordinantes, formadores de iones (incluido el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación apropiada es la coulombimetría potenciostática. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquilaluminio" quiere decir un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminóxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. número (USPN) US 6103657. Los ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con trisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores de activación de ácido de Lewis ejemplares son compuestos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe aquí. En algunas realizaciones, los compuestos de metal del Grupo 13 ejemplares son compuestos de tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro. En algunas otras realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 ejemplares son compuestos de tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro son tri(alquil de (C₁-C₁₀))aluminio o tri(aril de (C₆-C₁₈))boro y derivados halogenados (incluidos perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 ejemplares son tris(fenil sustituido con flúor)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un tris(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))borato (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))amonio-tetra(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio-tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como se usa aquí, el término "amonio" quiere decir un

catión nitrógeno que es un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)-N(H)₃⁺ o N(H)₄⁺, en la que cada hidrocarbilo de (C₁-C₂₀) puede ser igual o diferente.

5 Las combinaciones ejemplares de cocatalizadores de activación ácido de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil de (C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(aril de (C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones ejemplares son combinaciones de tales mezclas de ácido de Lewis neutro con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las relaciones de realizaciones ejemplares de números de moles de (complejo metal-ligando):(tris(pentafluoro-

10 fenilborano):(alumoxano) [por ejemplo, (complejo de metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano)] son de 1:1: 1 a 1:10:30, otras realizaciones ejemplares son de 1:1:1.5 a 1:5:10.

Muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en los siguientes documentos USPNs: US 5,064,802; US 5,153,157; US 5,296,433; US 5,321,106; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,721,185; US 5,783,512; US 5,883,204; US 5,919,983; US 6,696,379; y US 7,163,907. Los ejemplos de hidrocarbiloóxidos apropiados se describen en el documento US 5296433. Los ejemplos de sales de ácido de Bronsted apropiadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en los documentos US 5,064,802; US 5,919,983; US 5,783,512. Los ejemplos de sales apropiadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,321,106. Los ejemplos de sales de carbenio apropiadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,350,723. Los ejemplos de sales de sililo apropiadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,625,087. Los ejemplos de complejos apropiados 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 B1 comenzando en la columna 50, en la línea 39, y yendo hasta la columna 56, en la línea 55, solo la porción de la cual se incorpora aquí como referencia.

En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (I) se puede activar para formar una composición catalítica activa, por combinación con uno o más cocatalizadores, tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores apropiados para su uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilaluminoxano, así como compuestos inertes, compatibles, no coordinantes, formadores de iones. Los cocatalizadores apropiados ejemplares incluyen, pero no están limitados a, metilaluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil-sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina, trietilaluminio (TEA) y cualquier combinación de los mismos.

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

La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de Fórmula (I) al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores de activación es de 1:10000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es por lo menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, por lo menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador de activación, Preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplea es por lo menos 10 veces, adicionalmente por lo menos 40 veces, adicionalmente por lo menos 100 veces el número de moles del ligando metálico complejo de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador de activación, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplea para el número total de moles de uno o más complejos de ligando metálico de Fórmula (I) de 0.5:1 a 10:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 6:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando I de fórmula (I).

50 **Propiedades del sistema catalítico**

La composición catalítica de la invención que comprende a) el procatalizador, que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (I), y b) uno o más cocatalizadores, como se describe aquí, tiene la capacidad de producir materiales poliméricos con pesos moleculares promedio en peso nativos (M_w), en el intervalo mayor de 250000 g/mol, por ejemplo, mayor de 500000 g/mol, Preferiblemente mayor de 750000, más Preferiblemente mayor de 900000 g/mol, lo más Preferiblemente mayor de 1000000 g/mol, a temperaturas de, o mayores de, 130°C, por ejemplo, de, o mayores de, 140°C, como se produce en los experimentos de reactor discontinuo descritos a continuación. El término "nativo", en referencia al peso molecular promedio en peso, se refiere a experimentos de reactor discontinuo donde no se añade hidrógeno (H₂), dando como resultado la producción de material polimérico, con el Mw más alto posible, en las condiciones del reactor discontinuo descritas. La composición catalítica de la invención que comprende a) el procatalizador, que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (I), y b) uno o

más cocatalizadores, como se describe aquí, debería exhibir Preferiblemente una buena respuesta al hidrógeno (H₂) en la producción en reactor discontinuo, que se usa para controlar el M_w del polímero de modo que una reducción del M_w nativo en por lo menos un 70%, Preferiblemente en por lo menos un 75%, incluso más Preferiblemente en por lo menos un 80%, y más Preferiblemente en por lo menos un 85%. La composición catalítica de la invención que comprende a) el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (I) y b) uno o más cocatalizadores, como se describe aquí, también debe exhibir Preferiblemente una buena respuesta al hidrógeno (H₂) en un procedimiento continuo (como se describe a continuación), de modo que los polímeros con M_w en el intervalo de, por ejemplo, 50000 g/mol a 200000 g/mol, se pueden producir usando menos del 1% en moles de hidrógeno, Preferiblemente menos del 0,80% en moles de hidrógeno, más Preferiblemente menos del 0,60% en moles de hidrógeno, incluso más Preferiblemente menos de 0,40% en moles de hidrógeno, lo más Preferiblemente menos de 0,20% en moles de hidrógeno. El % molar de hidrógeno se mide en términos de moles de hidrógeno con respecto a los moles totales de hidrógeno y etileno añadidos al reactor en un procedimiento continuo.

La composición catalítica de la invención que comprende a) el procatalizador y b) uno o más cocatalizadores, como se describe aquí, tiene una eficiencia catalítica superior a 100000 g de polímero por gramo de centro metálico activo; por ejemplo, de más de 500000 g de polímero por gramo de centro metálico activo. La eficiencia catalítica se mide en términos de la cantidad de polímero producido en relación con la cantidad de catalizador usado en el procedimiento de polimerización en disolución, en el que la temperatura de polimerización es de por lo menos 130°C, por ejemplo, en el intervalo de 140 a 195°C, o de 150 a 195°C, y la concentración de etileno es mayor de 5 g/l, por ejemplo, mayor de 6 g/l, y en la que la conversión de etileno es mayor de 70 por ciento, por ejemplo, mayor de 75 por ciento o mayor de 80 por ciento o, como alternativa, mayor de 90 por ciento.

Proceso para producir procatalizador

En algunas realizaciones, los ligandos de la invención se pueden preparar usando procedimientos conocidos. Específicamente, los ligandos de la invención se pueden preparar usando una variedad de rutas sintéticas, dependiendo de la variación deseada en el ligando. En general, se preparan los componentes fundamentales que a continuación se unen con un grupo puente. Se pueden introducir variaciones en los sustituyentes del grupo R en la síntesis de los componentes fundamentales.

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

En los esquemas a continuación, el término ligando se refiere al precursor orgánico del procatalizador. El procatalizador se deriva de una reacción del ligando con un precursor metálico (titanio, circonio o hafnio) apropiado. Las abreviaturas comunes se enumeran en el sistema de claves a continuación.

LG: grupo genérico saliente

PG: grupo protector genérico, los ejemplos comunes incluyen:



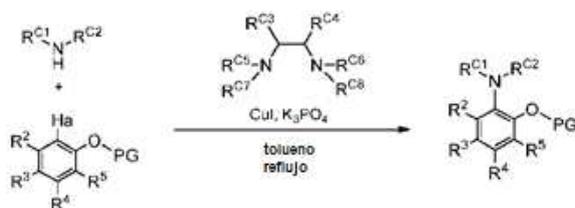
R, L, M, Z, X: como se definió anteriormente

Ha: haluro, lo más comúnmente Br o I; **Me:** metilo; **Et:** etilo; **Ph:** fenilo; **i-Pr:** iso-propilo; **t-Bu:** *terc-butilo*; **t-Oct:** *terc-octilo*; **Ts:** toluenosulfonato; **THF:** tetrahidrofurano; **Et₂O:** éter dietílico; **DMF:** dimetilformamida; **EtOAc:** acetato de etilo; **DIAD:** azodicarboxilato de diisopropilo;

GC: cromatografía de gases; **LC:** cromatografía de líquidos; **TLC:** cromatografía en capa fina;

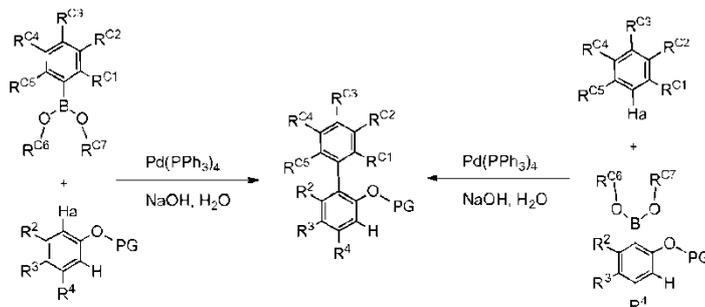
RMN: resonancia magnética nuclear; **PTSA:** ácido para-toluenosulfónico; **NIS:** N-yodosuccinimida

1a. Preparación de fenoles protegidos 2-sustituidos (protocolo 1, copulación carbono-nitrógeno).



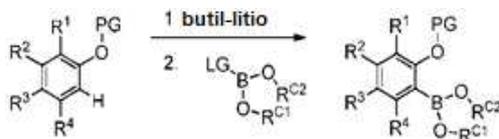
Un matraz de tres bocas y fondo redondo, en una caja de guantes, se carga con el fenol protegido deseado (aproximadamente 1.0 equivalentes), el compuesto de aril-nitrógeno deseado o nitrógeno heterocíclico (aproximadamente 0.6 equivalentes), K_3PO_4 (aproximadamente 2.1 equivalentes), CuI anhidro (aproximadamente 0.03 equivalentes), tolueno seco (aproximadamente 2 ml por mmol de fenol) y una diamina N,N' -disustituida apropiada (aproximadamente 0.08 equivalentes). La mezcla de reacción se calienta a continuación a reflujo. El progreso de la reacción se puede monitorizar mediante una técnica apropiada (por ejemplo, GC/MS, espectroscopía de RMN, TLC) y, en algunos casos, se añade CuI anhidro adicional (aproximadamente 0.03 equivalentes) y diamina N,N' -disustituida (aproximadamente 0.08 equivalentes) a la mezcla, y se continúa calentando a reflujo, hasta tal momento en el que se observa que la conversión se ha completado. A continuación, la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, y se filtra a través de un pequeño tapón de sílice, se lava con THF y se concentra, para dar el producto en bruto. Este material en bruto se puede purificar mediante recristalización o cromatografía flash en gel de sílice.

1b. Preparación de fenoles protegidos 2-sustituidos (protocolo 2, copulación carbono-carbono).



Un matraz de fondo redondo de tres bocas, colocado en una atmósfera de nitrógeno, se carga con cantidades aproximadamente equimolares del haluro de arilo y el compuesto de arilo borilado, $NaOH$ (aproximadamente 6 equivalentes con respecto al haluro de arilo), $Pd(PPh_3)_4$ (aproximadamente 0.02 equivalentes con respecto al haluro de arilo), tolueno desgasificado (aproximadamente 5 ml por mmol de haluro de arilo) y agua desgasificada (aproximadamente 1 ml por mmol de haluro de arilo). El sistema se burbujea con nitrógeno, y a continuación el contenido se calienta a $110^\circ C$ durante aproximadamente 24 horas. La reacción se enfría y los compuestos volátiles se retiran a vacío. El residuo se recoge en Et_2O , se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra a través de una almohadilla de gel de sílice y a continuación se concentra. Este material en bruto se puede purificar mediante recristalización o cromatografía flash en gel de sílice.

2. Preparación de fenoles protegidos borilados 2-sustituidos:



A un matraz de tres bocas, de fondo redondo y secado al horno, en atmósfera de nitrógeno, se añade el fenol protegido deseado (aproximadamente 1.0 equivalentes) y THF seco (aproximadamente 6 ml por mmol de fenol protegido). Esta disolución se enfría a aproximadamente $0-10^\circ C$ (baño de agua con hielo) y se añade lentamente n -butil-litio 2.5 M en hexanos (aproximadamente 2.2 equivalentes). Después de agitar durante aproximadamente 4 horas, el éster borónico o ácido borónico deseados (aproximadamente 2.2 equivalentes) se añade lentamente. La mezcla se agita durante una hora a aproximadamente $0-10^\circ C$, antes de permitir que la reacción se caliente a temperatura ambiente, y a continuación se agita durante aproximadamente 18 horas. A la mezcla de reacción se añade bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (aproximadamente 6 ml por mmol de fenol protegido). La mezcla se extrae con varias porciones de cloruro de metileno. Las fases orgánicas se combinan y se lavan con bicarbonato de sodio acuoso saturado en frío, salmuera, a continuación, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se concentran para dar el producto en bruto. La purificación se puede lograr mediante recristalización en un disolvente apropiado (por ejemplo, acetonitrilo, tolueno, hexano o metanol).

3a. Preparación de fragmentos puente simétricos.



Tipo mitsonobu: se coloca un matraz de fondo redondo, de tres bocas y secado al horno, equipado con un embudo de adición, en atmósfera de nitrógeno, y se carga con el haluro de arilo deseado (aproximadamente 1.0 equivalentes), la unidad de conexión deseada (que contiene el resto L y los grupos R¹⁷-R²², aproximadamente 0,45 equivalentes), trifenilfosfina (aproximadamente 1.0 equivalentes) y THF (aproximadamente 1.0 ml por mmol de haluro de arilo). El embudo de adición se carga con DIAD (aproximadamente 1.0 equivalentes) y THF (aproximadamente 0,5 ml por mmol de haluro de arilo). Los contenidos en el matraz se enfrían a aproximadamente 2-5°C, en un baño de agua con hielo, y se añade la disolución de DIAD en el embudo de adición, a tal velocidad, para mantener la temperatura de reacción a 2-5°C. La mezcla resultante se agita a 2-5°C durante una hora adicional, después de la adición de DIAD, a continuación, se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante la noche. Los compuestos volátiles se eliminan al vacío, y el residuo resultante se extrae con disolvente alcano, y se lava secuencialmente con NaOH 1 M, agua, HCl 1 N y agua. La porción orgánica se recoge y se seca al vacío. La purificación se puede lograr mediante recristalización en un disolvente apropiado (por ejemplo, acetonitrilo, tolueno, hexano o metanol) o cromatografía en columna en gel de sílice.

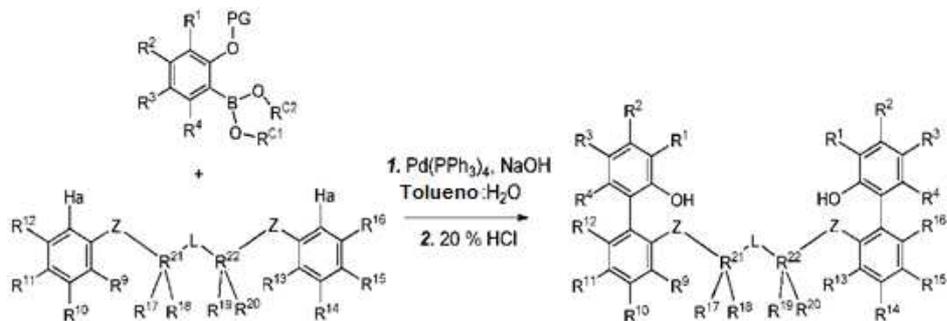
SN2-tipo: A una disolución del haluro de arilo deseado (aproximadamente 1.0 equivalentes) y la unidad de conexión deseada (que contiene el resto L y los grupos R¹⁷-R²², aproximadamente 0.45 equivalentes), en acetona (aproximadamente 7.0 ml por mmol de haluro de arilo), se añade K₂CO₃ (aproximadamente 2.5 equivalentes). La mezcla de reacción se calienta a continuación a reflujo durante aproximadamente 36 horas. La suspensión resultante se enfría, se filtra y se concentra al vacío. La purificación se puede lograr mediante recristalización en un disolvente apropiado (por ejemplo, acetonitrilo, tolueno, hexano o metanol) o cromatografía en columna en gel de sílice.

3b. Preparación de fragmentos de puente asimétricos.



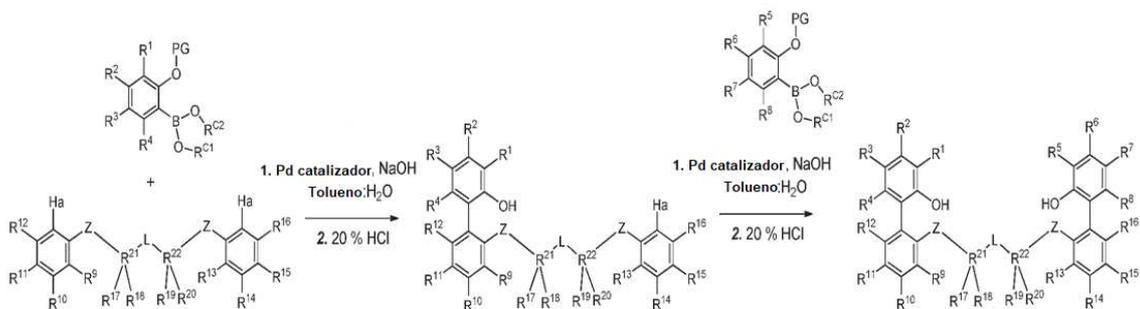
A una disolución del haluro de arilo deseado (aproximadamente 1.0 equivalentes) y la unidad de conexión deseada (que contiene el resto L y los grupos R¹⁷-R²², aproximadamente 1.5 equivalentes), en acetona (aproximadamente 7.0 ml por mmol de haluro de arilo) se añade K₂CO₃ (aproximadamente 2.5 equivalentes). La mezcla de reacción se calienta a continuación a reflujo durante aproximadamente 36 horas. La suspensión resultante se enfría, se filtra y se concentra al vacío. La purificación se puede lograr en esta etapa mediante recristalización en un disolvente apropiado (por ejemplo, acetonitrilo, tolueno, hexano o metanol), o cromatografía en columna en gel de sílice. El material obtenido se somete a continuación a una reacción secuencial análoga, combinándolo con otro haluro de arilo (aproximadamente 1.0 equivalentes) y K₂CO₃ (aproximadamente 2.5 equivalentes), en acetona (aproximadamente 7.0 ml por mmol de haluro de arilo) y calentamiento a reflujo. La suspensión resultante se enfría, se filtra y se concentra al vacío. La purificación se puede realizar mediante recristalización en un disolvente apropiado (por ejemplo, acetonitrilo, tolueno, hexano o metanol) o cromatografía en columna en gel de sílice.

5a. Preparación de ligando (reacción simultánea doble de Suzuki).



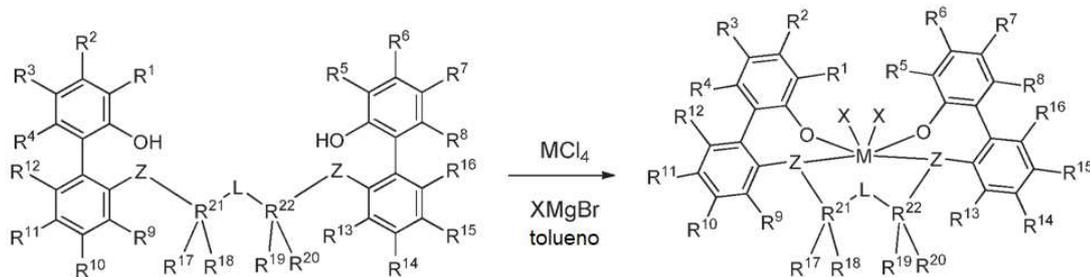
A un matraz de fondo redondo de tres bocas y secado al horno, en atmósfera de nitrógeno, se añade el bis-arilhaluro (aproximadamente 1.0 equivalentes) y el fenol protegido borilado (aproximadamente 2.2 equivalentes) disuelto en tolueno (aproximadamente 5 ml por mmol de bis-arilhaluro), en atmósfera de nitrógeno con agitación. A esto, se añade NaOH (aproximadamente 1.0 equivalentes) disuelto en agua (aproximadamente 10 ml por mmol de NaOH), seguido de una rápida adición de Pd(PPh₃)₄ (aproximadamente 0.04 equivalentes), y la reacción se calentó a 88°C. El curso de la reacción se puede controlar por medio de LC. Cuando se considera completa, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se detiene la agitación. La capa cáustica se retira de la mezcla bifásica resultante y se añade una disolución acuosa de HCl al 20% (aproximadamente 1.5 ml por mmol de bis-arilhaluro) a la porción orgánica restante. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante aproximadamente 8 horas. El reactor se enfría a temperatura ambiente, se retira la capa acuosa y la capa orgánica se lava con salmuera, y a continuación se seca sobre MgSO₄. Esta mezcla se filtra y se concentra para proporcionar el producto en bruto, que se puede purificar por recristalización en un disolvente apropiado (por ejemplo, acetonitrilo, tolueno, hexano o metanol) o cromatografía en columna en gel de sílice.

5b. Preparación de ligando (reacciones secuenciales de Suzuki).



A un matraz de fondo redondo de tres bocas y secado al horno, en atmósfera de nitrógeno, se añade el bis-arilhaluro (aproximadamente 1.0 equivalentes) y el fenol protegido borilado (aproximadamente 1.0 equivalentes) disuelto en tolueno (aproximadamente 5 ml por mmol de bis-arilhaluro), en atmósfera de nitrógeno con agitación. A esto se añade, NaOH (aproximadamente 1.0 equivalentes) disuelto en agua (aproximadamente 10 ml por mmol de NaOH), seguido de la rápida adición de un catalizador de paladio apropiado (aproximadamente 0.04 equivalentes), y la reacción se calienta a 88°C. El curso de la reacción se puede monitorizar vía LC. Cuando se considera completa, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y el segundo fenol protegido borilado (aproximadamente 1.0 equivalentes) y un catalizador de paladio apropiado (aproximadamente 0.04 equivalentes). La reacción se calienta a 88°C, y el curso de la reacción se puede monitorizar nuevamente por LC. Cuando se considera completa, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se detiene la agitación. La capa cáustica se retira de la mezcla bifásica resultante y se añade una disolución acuosa de HCl al 20% (aproximadamente 1.5 ml por mmol de bis-arilhaluro) a la porción orgánica restante. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante aproximadamente 8 horas. El reactor se enfría a temperatura ambiente, se retira la capa acuosa y la capa orgánica se lava con salmuera, y a continuación se seca sobre MgSO₄. Esta mezcla se filtra y se concentra para proporcionar el producto en bruto, que se puede purificar por recristalización en un disolvente apropiado (por ejemplo, acetonitrilo, tolueno, hexano o metanol) o cromatografía en columna en gel de sílice.

7. Preparación de pro-catalizador.



Un matraz de tres bocas y fondo redondo secado en horno, en atmósfera de nitrógeno, se carga con MCl_4 (aproximadamente 1.0 equivalentes) y tolueno o hexano fríos (aproximadamente 10 ml por mmol de ligando, a de -40 a $-20^\circ C$). A continuación, se añade $XMgBr$ (aproximadamente 4.0 equivalentes) a la suspensión fría, y la mezcla resultante se agita durante 2-15 minutos. A continuación, se añade el ligando (aproximadamente 0.95 equivalentes), y la mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente, y se agita durante aproximadamente 4 horas, y a continuación se seca al vacío. El residuo resultante se extrae con hexano y/o tolueno, se filtra, y se seca al vacío. Este material en bruto se puede purificar adicionalmente por recristalización en un disolvente apropiado (por ejemplo, hexano, tolueno).

Polímeros basados en olefinas

Las composiciones catalíticas de la invención que comprenden uno o más procatalizadores, que comprenden el complejo metal-ligando de Fórmula (I), y uno o más cocatalizadores, se pueden emplear para preparar una variedad de polímeros basados en olefinas que incluyen, pero no están limitados a, polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros como las α -olefinas y polímeros basados en propileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de propileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como etileno o α -olefinas.

El término "polímero", como se usa aquí, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca de este modo el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar pequeñas cantidades de impurezas en la estructura del polímero) y el término interpolímero como se define aquí a continuación. Se pueden incorporar trazas de impurezas, por ejemplo, residuos de catalizador, en y/o dentro del polímero.

El término "interpolímero", como se usa aquí, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero de este modo 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.

La expresión "polímero basado en olefina", como se usa aquí, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión "polímero basado en etileno", como se usa aquí, 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.

La expresión "polímero basado en propileno", como se usa aquí, 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.

Polímeros basados en etileno

Los polímeros basados en etileno descritos, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, tienen una densidad en el intervalo de 0.855 a 0.973 g/cm^3 . Todos los valores individuales y subintervalos de 0.855 a 0.973 g/cm^3 se incluyen aquí y se describen aquí; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0.855, 0.880, 0.885, 0.900, 0.905, 0.910, 0.915 o 0.920 g/cm^3 hasta un límite superior de 0.973, 0.963, 0.960, 0.955, 0.950, 0.945, 0.940, 0.935, 0.930, 0.925, 0.920, 0.915, 0.910 o 0.905 g/cm^3 .

En una descripción particular, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas tienen una

frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0.0 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C.

5 En una descripción particular, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, como las α -olefinas, tienen una distribución de peso molecular (M_w/M_n) (medida según el método de GPC convencional) en el intervalo de mayor o igual a 2. Todos los valores individuales y subintervalos de mayor o igual a 2 se incluyen aquí y se describen aquí; por ejemplo, el interpolímero de etileno / α -olefina puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2 a 10; o, como alternativa, el interpolímero de etileno / α -olefina puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2 a 5.

10 En una descripción particular, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) en el intervalo de igual o mayor de 20000 g/mol, por ejemplo, en el intervalo de 20000 a 350000 g/mol.

15 En una descripción particular, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, como las α -olefinas, tienen un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0.1 a 200 g/10 minutos. Todos los valores y subintervalos individuales de 0.1 a 200 g/10 minutos se incluyen aquí y se describen aquí; por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede ser desde un límite inferior de 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 o 150 g/10 minutos, hasta un límite superior de 0.9, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 150 o 200 g/10 minutos.

20 En una descripción, los polímeros basados en etileno producidos por una o más composiciones catalíticas de la invención, y opcionalmente una o más composiciones catalíticas, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas tienen una relación de índices de fusión (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 30. Todos los valores individuales y subintervalos de 5 a 30 se incluyen aquí y se describen aquí; por ejemplo, la relación de índices de fusión (I_{10}/I_2) puede ser desde un límite inferior de 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 10, 12, 15, 20 o 25 a un límite superior de 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 o 30.

25 En una descripción particular, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, como las α -olefinas, tienen una relación de viscosidad de cizalladura cero (ZSVR) en el intervalo de igual o mayor de 1.0; por ejemplo de 1.0 a 10.0; o como alternativa, de 1.0 a 8.0; o como alternativa, de 1.0 a 7.0; o como alternativa, de 1.0 a 5.0; o como alternativa, de 1.0 a 4.0; o como alternativa, de 1.0 a 3.0; o como alternativa, de 1.0 a 2.5, o como alternativa, de 1.0 a 2.0; o como alternativa, de 1.2 a 2.5, o como alternativa, de 1.2 a 2.0.

30 En una descripción, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, pueden comprender además por lo menos 0.01 partes en peso de residuos metálicos y/o residuos de óxidos metálicos, que quedan del sistema catalítico de la invención, por un millón de partes de los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas. Los residuos metálicos y/o los residuos de óxidos metálicos, que quedan del sistema catalítico en los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como las α -olefinas, se pueden medir por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra con los estándares de referencia.

35 Los polímeros basados en etileno, tales como los interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, como las α -olefinas, pueden comprender menos del 48 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales de menos del 48 por ciento en peso se incluyen aquí y se describen aquí; por ejemplo, los polímeros basados en etileno, tales como los interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, como las α -olefinas, pueden comprender menos del 37 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, menos del 30 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, menos del 23 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; y por lo menos 0 por ciento en peso de unidades derivadas de comonómero (s) de α -olefina; o como alternativa, por lo menos 1.3 por ciento en peso de unidades derivadas de comonómero (s) de α -olefina; o como alternativa, por lo menos 2.8 por ciento en peso de unidades derivadas de comonómero (s) de α -olefina; o como alternativa, por lo menos 9.5 por ciento en peso de unidades derivadas de comonómero (s) de α -olefina.

50 Los polímeros basados en etileno, tales como los interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, como las α -olefinas, pueden comprender menos del 20 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales de menos del 20 por ciento en moles se incluyen en este documento y se describen en este documento; por ejemplo, los polímeros basados en etileno, tales como los interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, pueden comprender menos de 13 por ciento en

moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, menos de 9.5 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, menos de 7.0 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; y por lo menos 0 por ciento en moles de unidades derivadas de comonómero (s) de α -olefina; o como alternativa, por lo menos 0.3 por ciento en moles de unidades derivadas de comonómero (s) de α -olefina; o como alternativa, por lo menos 0.7 por ciento en moles de unidades derivadas de comonómero (s) de α -olefina; o como alternativa, por lo menos 2.5 por ciento en moles de unidades derivadas de comonómero (s) de α -olefina.

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

Los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, pueden comprender por lo menos un 52 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores y subintervalos individuales de por lo menos el 52 por ciento en peso se incluyen aquí y se describen aquí; por ejemplo, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, pueden comprender por lo menos 63 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, por lo menos 70 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, por lo menos 77 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y como máximo el 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, como máximo el 98.7 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, como máximo el 97.2 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, como máximo 90.5 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno,

Los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, pueden comprender por lo menos el 80 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno. Todos los valores y subintervalos individuales de por lo menos 80 por ciento en moles se incluyen en este documento y se describen aquí; por ejemplo, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, pueden comprender por lo menos el 87 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, por lo menos 91 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, por lo menos 93 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; y como máximo 100 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, como máximo el 99.7 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, como máximo el 99.3 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, como máximo el 97.5 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno.

Los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, se pueden producir usando hidrógeno como agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular.

Se puede emplear cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas. Tales procedimientos de polimerización convencionales incluyen, pero no están limitados a, procedimiento de polimerización en disolución, usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualquier combinación de los mismos.

En general, el procedimiento de polimerización en fase de disolución ocurre en uno o más reactores bien agitados, tales como uno o más reactores de bucle, o uno o más reactores isotérmicos esféricos, y a una temperatura en el intervalo de 120 a 300°C; por ejemplo, de 130 o 135 o 140 o 145 o 150 o 155 o 160°C a 150 o 155 o 165 o 170 o 175 o 180 o 185 o 190 o 195 o 200 o 205 o 210 o 215 o 220°C; y a presiones en el intervalo de 2068 a 10342 kPa (300 a 1500 psi); por ejemplo, de 2758 a 5171 kPa (400 a 750 psi). El procedimiento de polimerización en fase de disolución también se produce en uno o más reactores bien agitados, tales como uno o más reactores de bucle, o uno o más reactores isotérmicos esféricos, y con una concentración de salida de etileno del reactor en el intervalo de 18 g/l a 1 g/l; por ejemplo, de 18 o 16 o 14 o 12 o 10 u 8 o 6 g/l a 11 o 9 o 7 o 5 o 3 o 1 g/l. El tiempo de residencia en el procedimiento de polimerización en fase de disolución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Etileno, uno o más disolventes, uno o más sistemas catalíticos, por ejemplo, un sistema catalítico de la invención, opcionalmente uno o más cocatalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan continuamente al uno o más reactores. Los disolventes ejemplares incluyen, pero no están limitados a, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles comercialmente con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del polímero basado en etileno y el disolvente se retira a continuación del reactor, y el polímero basado en etileno se aísla. El disolvente se recupera típicamente vía una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador

de vapor-líquido, y a continuación se recicla de nuevo dentro del sistema de polimerización.

En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir, mediante polimerización en disolución, en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle dual, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico de la invención, como se describe aquí, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir, mediante polimerización en disolución, en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle dual, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico de la invención, como se describe aquí, y opcionalmente uno o más de catalizadores distintos. El sistema catalítico de la invención, como se describe aquí, se puede usar en el primer reactor, o en el segundo reactor, opcionalmente en combinación con uno o más catalizadores. En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir, vía polimerización en disolución, en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle dual, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico de la invención, como se describe aquí, en ambos reactores.

En otra realización, el polímero basado en etileno se puede producir, mediante polimerización en disolución, en un sistema de un solo reactor, por ejemplo, un sistema de un solo reactor de bucle, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico de la invención, como se describe aquí, y opcionalmente uno o más cocatalizadores.

En otra realización, el polímero basado en etileno se puede producir, vía polimerización en disolución, en un sistema de un solo reactor, por ejemplo, un sistema de un solo reactor de bucle, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico de la invención, como se describe aquí, opcionalmente uno o más catalizadores, y opcionalmente uno o más cocatalizadores.

El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de Fórmula (I) se puede activar para formar una composición catalítica activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, como se describió anteriormente, por ejemplo, un cocatalizador de formación de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores apropiados para su uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilaluminóxano, así como compuestos inertes, compatibles, no coordinantes, de formación de iones. Los cocatalizadores apropiados ejemplares incluyen, pero no están limitados a, metilaluminóxano modificado (MMAO), bis(alquil-sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina), trietilaluminio (TEA) y combinaciones de los mismos.

En otra descripción, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, se pueden producir, vía polimerización en disolución, en un sistema de reactor dual, para ejemplo, un sistema de reactor de bucle dual, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos.

En otra descripción, los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, como las α -olefinas, se pueden producir, vía polimerización en disolución, en un sistema de un solo reactor, por ejemplo, un sistema de un solo reactor de bucle, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos.

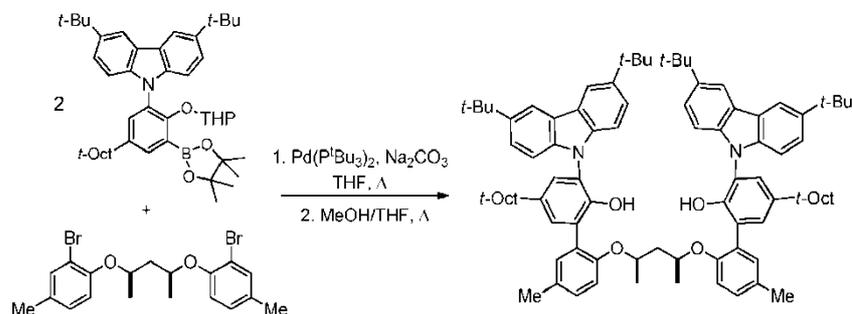
Los polímeros basados en etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, tales como α -olefinas, pueden comprender además uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, entre otros, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV y combinaciones de los mismos. Los polímeros basados en etileno pueden contener cualquier cantidad de aditivos. Los polímeros basados en etileno pueden comprender de alrededor de 0 a alrededor de 10 por ciento, adicionalmente de 0.1 a 10 por ciento, en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de los polímeros basados en etileno y el uno o más aditivos. Los polímeros basados en etileno pueden comprender adicionalmente cargas, que pueden incluir, pero no están limitadas a, cargas orgánicas o inorgánicas. Tales cargas, por ejemplo, carbonato de calcio, talco, $Mg(OH)_2$, puede estar presente en niveles de alrededor de 0 a alrededor de 20 por ciento, adicionalmente de 1 a 20 por ciento, basado en el peso de los polímeros basados en etileno y el uno o más aditivos y/o cargas. Los polímeros basados en etileno se pueden mezclar adicionalmente con uno o más polímeros para formar una mezcla.

Experimental

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. La preparación de procatalizadores comparativos C1 y C3 se describe en los documentos WO 2007136496 y US 2011/0282018, respectivamente, incorporados aquí como referencia en la medida en que se enseñan los procatalizadores comparativos C1 y C3.

Realizaciones específicas para la síntesis de catalizador de la invención

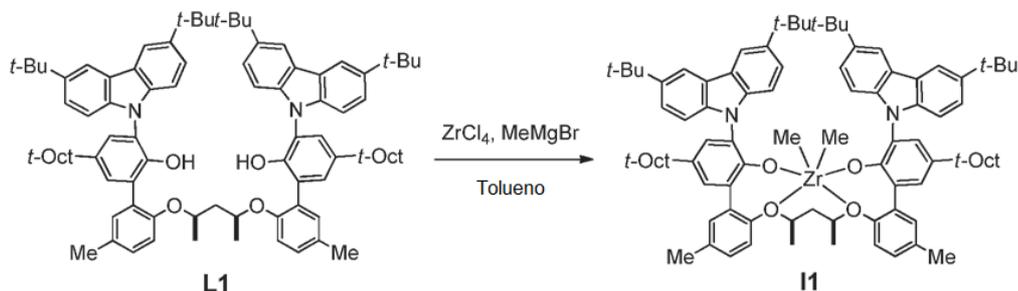
Ejemplo 1. 1a. Preparación del ligando 1 (L1).



Se cargó un matraz de fondo redondo con 3,6-di-terc-butil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol (7.285 g, 11.91 mmol) y *meso*-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(3-bromo-1-metilbenceno) (2.194 g, 4.96 mmol) y 60 ml de THF. Se disolvió Na₂CO₃ (3.156 g, 29.78 mmol) en 30 ml de agua y se añadió a la disolución de THF, formando una disolución bifásica, que a continuación se burbujeó con N₂ durante 15 minutos. Se disolvió Pd(P(*t*-Bu)₃)₂ (0.076 g, 0,15 mmol) en 20 ml de THF desgasificado, en una caja de guantes llena de nitrógeno, a continuación, se añadió a la mezcla de reacción, que se calentó a reflujo, en nitrógeno durante 24 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, y a continuación la fase acuosa se separó y se desechó. Se retiró el THF de la fase orgánica en un evaporador rotatorio, y se añadió diclorometano (120 ml) al residuo, y la disolución se lavó con 120 ml de agua. Se añadió salmuera (30 ml) para ayudar a la separación de fases.

La fase orgánica se recogió y se evaporó a sequedad al vacío. El residuo se disolvió en 50 ml de éter dietílico, se filtró a través de un tapón de gel de sílice y se evaporó a sequedad a presión reducida. Se añadieron MeOH (100 ml), THF (40 ml) y HCl concentrado (4 gotas) al residuo, y la disolución se calentó a reflujo durante dos horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, pero no se produjo precipitación. Por lo tanto, la disolución se concentró hasta aproximadamente la mitad de su volumen original en un evaporador giratorio, lo que provocó la formación de sólidos de color naranja. Los sólidos se filtraron, se lavaron con metanol y se secaron al vacío (1.83 g). Las aguas madres se evaporaron a sequedad, a continuación, el residuo se disolvió en éter dietílico (aproximadamente 15 ml) y se vertió en aproximadamente 200 ml de metanol, lo que provocó la formación de una pequeña cantidad de precipitado. El volumen se redujo a la mitad al vacío, lo que provocó la precipitación de más sólidos. Los sólidos de color naranja pálido se filtraron, se lavaron con metanol y se secaron al vacío, para dar un producto puro (1.90 g). Se recuperó una tercera cosecha de producto (0.26 g) de las aguas madres. Rendimiento global aislado: 3.99 g, 64%. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8.16 (t, *J* = 2.1 Hz, 4H), 7.40 (m, 8H), 7.17 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.11 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H), 6.88 (dd, *J* = 8.4, 2.2 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.22 (s, 2H), 4.43 (m, 2H), 2.31 (s, 6H), 2.09 (dt, *J* = 13.8, 6.8 Hz, 1H), 1.75 (s, 4H), 1.64 (dt, *J* = 16.1, 5.9 Hz, 1H), 1.47 (s, 18H), 1.45 (s, 18H), 1.39 (s, 12H), 1.08 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H) y 0.82 (s, 18H).

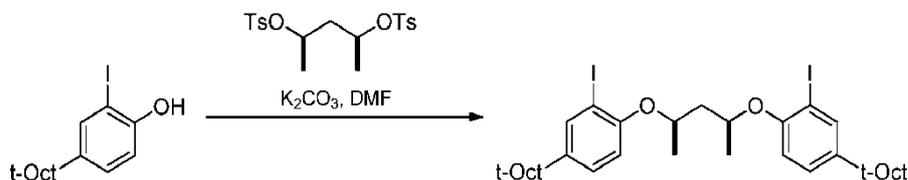
1b. Preparación de Pro-Catalizador 1 (I1).



El ligando (0.500 g, 0.40 mmol) se disolvió en 10 ml de hexano, en una atmósfera de nitrógeno seco, y la disolución se añadió a una suspensión agitada de ZrCl₄ (0.093 g, 0,40 mmol) en 5 ml de hexano. Se añadió MeMgBr (0,63 ml, 1.64 mmol; 2.6 M en Et₂O) gota a gota, vía una jeringa, a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 14 horas. El color de la mezcla de reacción se volvió lentamente negro. La suspensión se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad al vacío. Se añadió hexano (10 ml) al residuo, la suspensión ligera se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad al vacío. Se repitió el tratamiento con hexano, y el producto se secó completamente al vacío, para proporcionar **I1** de buena pureza en forma de un sólido marrón (0.193 g, 35%). ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 8.69 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.45 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.40 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.38-7.85 (m, 16H), 7.13 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.65 (dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, 1H), 6.62 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 5.02 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 4.85 (d, *J* = 6.8

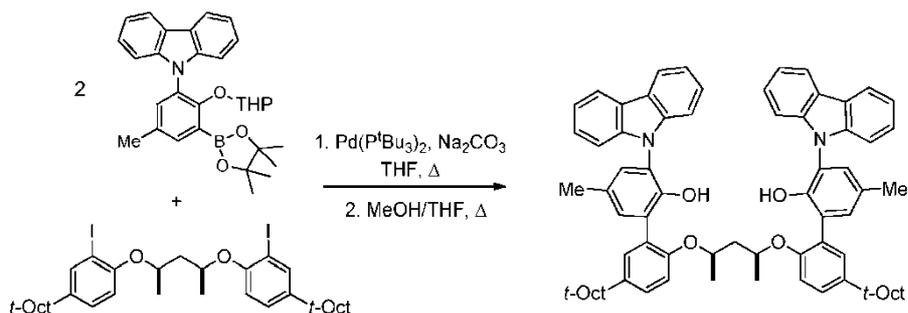
Hz, 1H), 4.33 (dt, $J = 13.2, 6.8$ Hz, 1H), 3.86 (m, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.87 (s 3H), 0.79-1.71 (m, 70H), 0.73 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.54 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), -0.70 (s, 3H) y -0.86 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 151.4, 147.9, 142.5, 142.2, 139.8, 139.7, 132.7, 131.7, 129.9, 129.0, 128.8, 127.8, 126.6, 125.0, 123.4, 123.2, 116.2, 115.5, 109.5, 73.4, 57.1, 42.4, 38.2, 34.7, 32.4, 32.1, 32.1, 31.9, 31.7, 31.6, 20.6 y 19.7.

5 Ejemplo 2. 2a. Preparación de *meso*-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(1-(*tert*-butil)-3-yodobenceno).



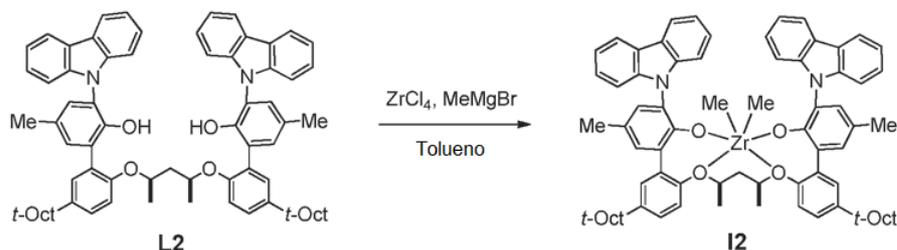
Se cargó un matraz de fondo redondo con *meso*-ditosilato (3.1 g, 7.5 mmol), 2-yodo-4-*t*-octilfenol (5.0 g, 15.1 mmol) y DMF (100 ml). Se añadió K_2CO_3 (4.2 g, 30.1 mmol) y la reacción se calentó a reflujo durante un día. Los compuestos volátiles se retiraron a continuación por destilación bulbo a bulbo, produciendo un sólido marrón. El sólido se recogió en Et_2O (250 ml), se lavó con disolución de NaOH 3 M (2×100 ml), salmuera (100 ml), y a continuación se secó sobre MgSO_4 . La mezcla de reacción se filtró, y se concentró en un evaporador rotatorio, para producir el producto en bruto, y se purificó adicionalmente por cromatografía en columna (SiO_2 , hexanos/ EtOAc 95:5) para dar el producto deseado (1.6 g, 29% teórico, 5.5 g). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.74 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 7.28 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.77 - 4.61 (m, 2H), 2.42 (dt, $J = 13.8, 6.8$ Hz, 1H), 1.84 (dt, $J = 14.0, 5.9$ Hz, 1H), 1.68 (s, 4H), 1.36 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H), 1.33 (s, 12H), 0.74 (s, 18H).

2d. Preparación del ligando 2 (L2).



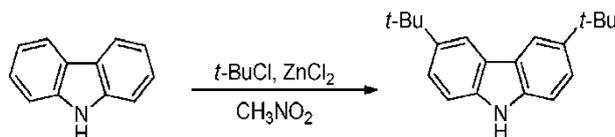
Se cargó un matraz de fondo redondo con *meso*-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(1-(*tert*-octil)-3-yodobenceno)) (0.790 g, 1.08 mmol) y 9-(5-metil-2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-9H-carbazol (1.052 g, 2.37 mmol) y 40 ml de THF. Se disolvió Na_2CO_3 (0.686 g, 6.47 mmol) en 20 ml de agua y se añadió a la disolución de THF, formando una disolución bifásica, que a continuación se burbujó con N_2 durante 15 minutos. Se disolvió $\text{Pd}(\text{P}(\text{t-Bu})_3)_2$ (0.017 g, 0.03 mmol) en 6 ml de THF desgasificado en la caja seca, y a continuación se añadió a la mezcla de reacción, que se calentó a reflujo, en nitrógeno durante tres días. Después de dejar que la mezcla de reacción se enfriara a temperatura ambiente, la fase acuosa se desechó y el THF se retiró de la fase orgánica usando un evaporador rotatorio. Se añadió diclorometano (80 ml) y la disolución se lavó con 80 ml de agua mezclada con 20 ml de salmuera. La fase orgánica se evaporó a sequedad, al vacío, y el residuo se disolvió en 50 ml de éter dietílico, se filtró a través de un tapón de gel de sílice y se evaporó a sequedad al vacío. Se añadieron metanol (80 ml), THF (15 ml) y HCl conc. (6 gotas), y la disolución se calentó a reflujo durante una noche, y a continuación se retiró el disolvente, al vacío, y el residuo se trituró con una pequeña cantidad de metanol, y se secó nuevamente al vacío. El material resultante se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice, eluyendo con gradiente con EtOAc al 1% en hexano \rightarrow EtOAc al 5% en hexano, proporcionando el ligando puro. **L2** (0.820 g, 74%). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 8.15 (dd, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 4H), 7.40 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.33 (m, 10H), 7.23 (m, 6H), 7.16 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 2H), 6.66 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.23 (s, 2H), 4.52 (m, 2H), 2.47 (s, 6H), 2.22 (m, 1H), 1.74 (s, 4H), 1.71 (m, 1H), 1.38 (d, $J = 6.1$ Hz, 12H), 1.18 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H) y 0.75 (s, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 151.1, 148.3, 144.0, 141.3, 141.2, 131.7, 130.3, 130.3, 129.2, 129.1, 127.19, 126.8, 125.6, 125.6, 125.2, 123.3, 123.2, 120.2, 120.6, 119.5, 113.8, 110.3, 110.2, 72.7, 57.0, 42.7, 38.1, 32.4, 31.8, 31.5, 20.7 y 19.8.

2d. Preparación de Pro-Catalizador 2 (I2).



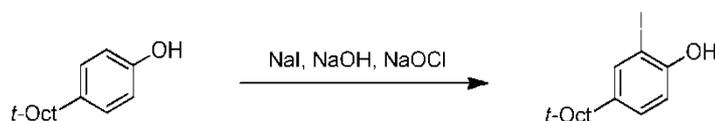
El ligando **L4** (0.500 g, 0,49 mmol) se disolvió en 10 ml de tolueno, en una atmósfera de nitrógeno seco, y la disolución se añadió a una suspensión agitada de $ZrCl_4$ (0.114 g, 0,490 mmol) en 5 ml de tolueno. Se añadió $MeMgBr$ (0.77 ml, 2.00 mmol; 2.6 M en Et_2O) gota a gota, mediante una jeringa a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante dos horas. El color de la mezcla de reacción se volvió lentamente negro. Se añadió hexano (5 ml) a la suspensión, que se filtró a continuación, y el filtrado se evaporó a sequedad al vacío. Se añadieron tolueno (15 ml) y hexano (5 ml) al residuo, la suspensión ligera se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad al vacío, proporcionando **I4** en alta pureza (292 mg, 52%). 1H RMN (400 MHz, C_6D_6) δ 8.35 (m, 2H), 8.10 (m, 2H), 7.67 (m, 1H), 7.57 - 7.32 (m, 12H), 7.23 - 7.08 (m, 5H), 6.84 (ddd, $J = 10.8, 8.5, 2.5$ Hz, 2H), 5.04 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.87 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.04 (m, 1H), 3.68 (m, 1H), 2.22 (s, 6H), 1.76 - 1.60 (m, 4H), 1.24 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 0.76 (s, 9H), 0.75 (s, 9H), 0.50 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H), 0.32 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), -0.77 (s, 3H) y -0.91 (s, 3H).

Ejemplo 3. 3a. Preparación de 3,6-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol.



Un matraz de fondo redondo de tres bocas y 500 ml, equipado con un agitador superior, burbujeador de nitrógeno gaseoso y un embudo de adición, se cargó con 20.02 g (120.8 mmol) de carbazol, 49.82 g (365.5 mmol) de $ZnCl_2$ y 300 ml de nitrometano a temperatura ambiente. A la suspensión resultante de color marrón oscuro, se añadieron 49.82 g (365.5 mmol) de 2-cloro-2-metilpropano (también conocido como cloruro de terc-butilo), gota a gota desde el embudo de adición, durante el período de 2.5 horas. Después de completar la adición, la suspensión resultante se agitó durante 18 horas adicionales, y la mezcla de reacción se vertió en 800 ml de agua fría con hielo y se extrajo con cloruro de metileno (3 x 500 ml). Los extractos combinados se secaron con sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y se concentraron, primero por evaporación rotatoria, y a continuación por evaporación a alto vacío para retirar nitrometano. El residuo resultante se disolvió en cloruro de metileno caliente (70 ml), seguido de hexanos calientes (50 ml), y la disolución resultante se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se colocó en un refrigerador durante la noche. Los sólidos resultantes que se formaron, se aislaron, se lavaron con hexanos fríos y a continuación se secaron a alto vacío para producir 10.80 g (32.0%) del producto deseado en forma de cristales blanquecinos. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.11 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.48 (dd, $J = 8.5, 1.9$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 1.48 (s, 18H). $^{13}C\{^1H\}$ RMN (101 MHz, $CDCl_3$) δ 142.17 (s), 137.96 (s), 123.45 (s), 123.28 (s), 116.11 (s), 109.97 (s), 34.73 (s), 32.09 (s).

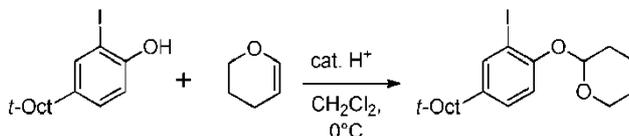
3b. Preparación de 2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol



A una disolución agitada de 10.30 g (50.00 mmol) de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol, en 125 ml de metanol a $0^\circ C$, se añadieron 7.48 g (50.00 mmol) de NaI y 2.00 g (50.0 mmol) de $NaOH$. A la mezcla resultante, se añadieron 86 ml de disolución acuosa de $NaOCl$ al 5% (blanqueador comercial) durante un período de una hora. La suspensión resultante se agitó durante una hora más a $0^\circ C$, a continuación, se añadieron 30 ml de disolución al 10% de $Na_2S_2O_3$, y la mezcla de reacción resultante se acidificó con la adición de ácido clorhídrico diluido. La mezcla resultante se extrajo con cloruro de metileno, y la capa orgánica resultante se lavó con salmuera, y a continuación se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Los compuestos volátiles se eliminaron al vacío, y el residuo resultante se purificó por cromatografía flash en gel de sílice, eluyendo con 5 por ciento en volumen (% en volumen) de acetato de etilo en hexanos para dar 11.00 g (66%) del producto deseado en forma de un aceite viscoso. 1H NMR ($CDCl_3$) δ 7.60 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.25 (dd, $J = 8.5$ y 2.2 Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 5.13 (s, 1H), 1.69 (s, 2H), 1.32 (s,

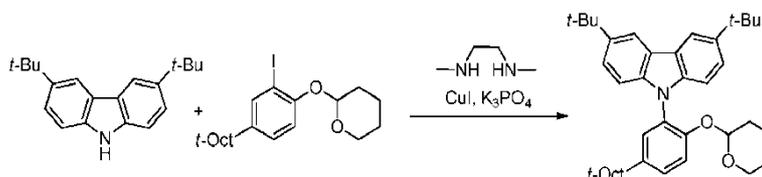
6H) y 0,74 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 152.21, 144.52, 135.56, 128.03, 114.17, 85.36, 56.92, 38.01, 32.43, 31.90 y 31.64. GC/MS (m/e): 332 (M^+).

3c. Preparación de 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahidro-2H-pirano.



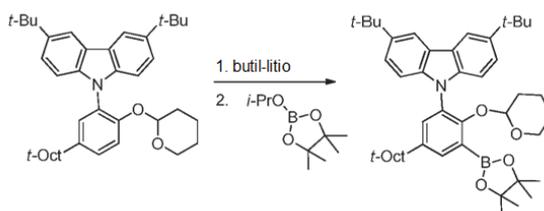
- 5 A una disolución agitada de 4.91 g (14.8 mmol) de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol y 1.50 g (17.8 mmol) de 3,4-dihidropirano, en 5 ml de cloruro de metileno, a 0°C, se añadieron 0.039 g (0,205 mmol) de ácido para-
- 10 toluenosulfónico monohidrato. La disolución resultante se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante aproximadamente 10 minutos. A continuación, se añadió trietilamina (0.018 g, 0,178 mmol), y la mezcla resultante se diluyó con 50 ml de cloruro de metileno, y se lavó sucesivamente con 50 ml de NaOH 1 M, agua y salmuera. La fase
- 15 orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró, para dar un material en bruto, que se purificó por cromatografía flash en gel de sílice, usando 5% en volumen de acetato de etilo en hexanos, para dar 5.18 g (93.12%) del producto deseado en forma de un aceite dorado. ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.74 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.27 (dd, $J = 2.3$ y 8.6 Hz, 1H), 6.99 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.49 (m, 1H), 3.91 (m, 1H), 3.61 (m, 1H), 2.20-1.60 (m, 6H), 1.69 (s, 2H), 1.34 (s, 6H) y 0,75 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 153.27, 145.49, 136.98, 127.08, 114.44, 96.72, 87.09, 61.69, 56.91, 37.95, 32.33, 31.81, 31.52, 31.44, 30.26, 25.27, 18.36.

3d. Preparación de 3,6-di-terc-butil-9-(2-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)-5-(2,4,4-trimetil-pentan-2-il)fenil)-9H-carbazol.



- 20 A un matraz de fondo redondo y tres bocas de 50 ml, equipado con una barra agitadora y un condensador, en atmósfera de N_2 , se añadió lo siguiente: 20 ml de tolueno seco, 5.00 g (12.01 mmol) de 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahidro-2H-pirano; 3.56 g (12.01 mmol) de 3,6-di-*tert*-butilcarbazol, 0,488 g (2.56 mmol) de CuI, 7.71 g (36.2 mmol) de K_3PO_4 y 0.338 g (3.84 mmol) de N,N'-dimetiletilendiamina. La mezcla de reacción
- 25 resultante se calentó, a reflujo, durante 48 horas, se enfrió y se filtró a través de un lecho de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con tetrahidrofurano (THF), y la disolución resultante se concentró para dar un residuo en bruto. La purificación se realizó por recristalización en acetonitrilo, para producir 4.57 g (67.0%) del producto deseado en
- 30 forma de un sólido blanco. ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.13 (t, $J = 1.71$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.31 (d, $J = 8.68$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 8.68$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 8.56$ Hz, 1H), 5.22 (t, $J = 2.81$ Hz, 1H), 3.72 (td, $J = 11.12$ y 2.8 Hz, 1H), 3.47 (dt, $J = 11.12$ y 3.47 Hz, 1H), 1.75 (s, 2H), 1.474 (s, 9H), 1.472 (s, 9H), 1.394 (s, 3H), 1.391 (s, 3H), 1.37-1.12 (m, 6H), 0.82 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 150.96, 144.22, 142.07, 140.02, 127.49, 126.60, 126.56, 123.14, 123.12, 122.96, 116.37, 115.88, 115.72, 110.18, 109.52, 97.02, 61.56, 57.03, 38.23, 34.69, 32.41, 32.07, 31.86, 31.72, 31.50, 29.98, 25.06, 17.61.

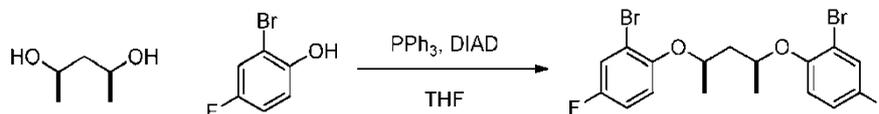
3e. Preparación de 3,6-di-terc-butil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) fenil)-9H-carbazol.



- 35 A una disolución agitada de 2.5 g (4.4 mmol) de derivado de carbazol, en 40 ml de THF, a 0°C, en atmósfera de nitrógeno, se añadieron 2.8 ml (7.0 mmol) de *n*-butil-litio (disolución 2.5 M en hexanos), durante un período de cinco minutos. La disolución se agitó a 0°C durante tres horas más. A esto se le añadió 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-
- 40 1,3,2-dioxaborolano (1.44 ml, 7.0 mmol) y la agitación continuó a 0°C durante una hora más. La mezcla de reacción se calentó lentamente a temperatura ambiente y se agitó durante 18 h. La mezcla de reacción se concentró hasta sequedad y mediante evaporación rotatoria, y se añadieron 100 ml de agua fría con hielo. La mezcla se extrajo con cloruro de metileno. La capa orgánica se lavó con salmuera y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. La retirada del disolvente, seguido de la recristalización en acetonitrilo, dio 2.4 g (78.6%) del producto del título en forma de un sólido blanco. ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.30-7.96 (m, 2H), 7.81 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.58-7.32 (m, 3H), 7.14 (d, $J = 8.6$ Hz,

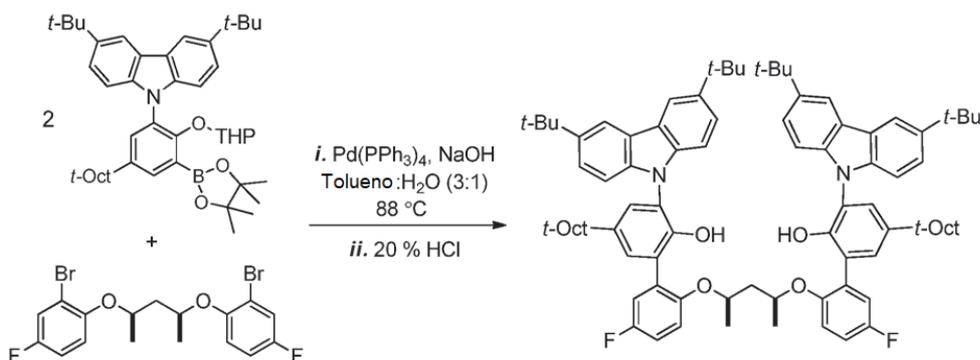
2H), 4.85 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 2.76 (td, $J = 11.0, 2.7$ Hz, 1H), 2.59 (dd, $J = 7.9, 3.5$ Hz, 1H), 1.73 (s, 2H), 1.67-0.87 (m, 6H), 1.46 (s, 9H), 1.45 (s, 9H), 1.38 (s, 9H), 1.37 (s, 9H), 0.78 (s, 9H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) δ 156.25, 145.86, 142.05, 142.01, 139.79, 139.78, 133.82, 130.61, 129.72, 123.39, 123.37, 123.05, 115.59, 115.55, 110.20, 110.11, 101.41, 83.64, 61.20, 56.95, 38.37, 34.68, 32.42, 32.08, 31.90, 31.45, 29.97, 25.06, 25.04, 24.79, 18.16. MS m/e 716.38 (M + Na).

3f. Preparación de meso-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(3-bromo-1-fluorobenceno).



Un matraz de fondo redondo de dos bocas y dos litros, equipado con un termómetro, un agitador magnético, un embudo de adición y una almohadilla de nitrógeno, se cargó con 2,4-pentanodiol (30.46 g, 292.5 mmol, 1 equiv.), 2-bromo-4-fluorofenol (114.39 g, 598.9 mmol, 2.04 equiv.), trifetilfosfina (157.12 g, 599.0 mmol, 2.04 equiv.) y THF (600 ml), y el contenido se enfrió a 2°C en un baño de agua con hielo. Se añadió una disolución de DIAD (121.11 g, 598.9 mmol, 2.04 equiv.) en THF (130 ml), en el embudo de adición, a una velocidad tal para mantener la reacción por debajo de 5°C (la adición duró aproximadamente cuatro horas). La mezcla resultante se agitó a 2°C durante una hora adicional, y se tomó una muestra para análisis de GC-MS, lo que indicó que la reacción estaba cerca de completarse. Después de agitar durante la noche, a temperatura ambiente, los compuestos volátiles se retiraron a presión reducida. Se añadió ciclohexano (700 ml) al residuo y la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. El sólido insoluble se filtró, se lavó con ciclohexano (100 ml x 3). La disolución de ciclohexano se lavó con NaOH 1N (200 ml), agua (200 ml), HCl 1N (200 ml), agua (500 ml x 2), y a continuación se concentró, a presión reducida, para dar un residuo de aceite. El residuo de aceite se disolvió en hexano (100 ml) y a continuación se pasó a través de una almohadilla de gel de sílice (315 g), eluyendo con hexano (300 ml) y hexano-EtOAc (20:1 en volumen, hexano 2 l + EtOAc 100 ml), se concentró y secó, para dar el grupo del fondo deseado (123.8 gramos, 94% de rendimiento). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) δ 7.14 (dd, $J = 8.4, 3.9$ Hz, 2H), 6.64 (dt, $J = 9.1, 3.9$ Hz, 2H), 6.48 (dd, $J = 9.0, 3.7$ Hz, 2H), 4.22 (m, 2H), 2.17 (dt, $J = 13.6, 6.5$ Hz, 1H), 1.45 (dt, $J = 13.6, 5.6$ Hz, 1H) y 0.98 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H). ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 156.9 (d, $J = 235.8$ Hz), 150.9 (d, $J = 2.8$ Hz), 120.9 (d, $J = 25.8$ Hz), 115.62 (d, $J = 7.7$ Hz), 114.9 (d, $J = 21.5$ Hz), 113.7 (d, $J = 10.1$ Hz), 72.8, 42.7 y 19.6. ^{19}F RMN (376 MHz, C_6D_6) δ -121.33.

3g. Preparación del ligando 3 (L3).



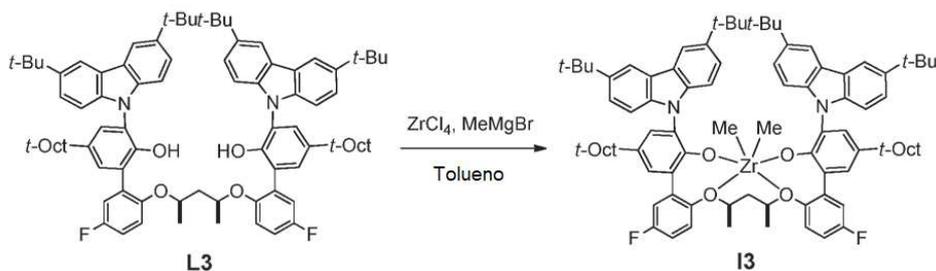
Método 1: A un recipiente reactor de 2 l, se añadió, meso-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(3-bromo-1-fluorobenceno) (80 g, 177.7 mmol) y 3,6-di-terc-butil-9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol (271.3 g, 391.0 mmol), disuelto en 800 ml de tolueno, en una atmósfera de nitrógeno, con agitación. A esto se le añadió NaOH (42.7 g disueltos en 100 ml de agua, 1.0 mol), seguido de una rápida adición de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (8.21 g, 7.11 mmol), y la reacción se calentó a 88°C. El curso de la reacción se monitorizó mediante LC, hasta que se consideró completa a las cinco horas. En este punto, el recipiente de reacción se enfrió a rt (temperatura ambiente), se retiró la capa cáustica y se añadieron 200 ml de una disolución de HCl al 20%, y la reacción se calentó una vez más a 88°C durante cinco horas. El reactor se enfrió a temperatura ambiente, la capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó con salmuera y se secó sobre MgSO_4 . La filtración para retirar el MgSO_4 , seguido de concentración por evaporación rotatoria, dio un sólido blanquecino, que se lavó con acetonitrilo, y el sólido restante se secó al vacío para dar ligando DOC-6163 puro (199.5 gramos, 89% de rendimiento).

Método 2 (procedimiento de dos etapas)

Se añadieron Ph_3P (1.05 g, 4 mmol), meso-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(3-bromo-1-fluorobenceno) (45.01 g, 100.0 mmol), alcuota 336 (0.326 g) y tolueno (500 ml) en un matraz de fondo redondo de tres bocas y 2 litros, equipado con un condensador de agua fría, agitador magnético, un termómetro y una almohadilla de nitrógeno en un baño de aceite. La mezcla se burbujeó con nitrógeno durante 30 minutos. Se añadió $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (449.02 mg, 2.0 mmol, 0.02

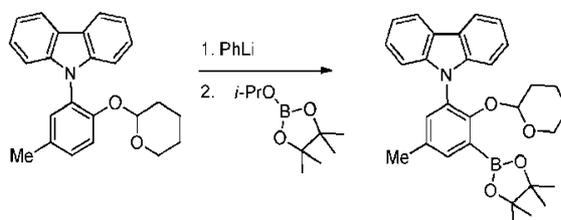
equiv), y la mezcla se agitó durante 5-10 minutos, hasta que se disolvió el Pd(OAc)₂ sólido, mientras se burbujea con nitrógeno. A continuación, se añadió NaOH 2 N (300 ml, previamente burbujeado con nitrógeno), en nitrógeno, y la mezcla se burbujeó con nitrógeno durante cinco minutos. La mezcla de reacción se calentó a 75-78°C y se añadió una disolución de 3,6-di-terc-butil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol (156.64 g, 220 mmol) en 400 ml de tolueno (burbujeada con nitrógeno durante 30 minutos), durante tres horas, vía una bomba de jeringa. La mezcla de reacción se calentó a 80-86°C durante la noche (la reacción se completó durante 4-6 horas, tal como se monitorizó por LC), en atmósfera de nitrógeno, en un baño de aceite a 105°C, que dio como resultado una mezcla oscura. Después de enfriar a 50°C, se burbujeó aire en la mezcla de reacción durante una hora para destruir el catalizador. La mezcla de reacción se sedimentó a continuación para la separación de fases. La capa acuosa inferior se retiró y se extrajo con tolueno (100 ml). La fase de tolueno se lavó con agua (500 ml x 2). Se añadió HCl 2 N (300 ml, preparado a partir de 100 ml HCl 6 N + 200 ml H₂O) a la disolución de tolueno. La mezcla resultante se agitó 80-86°C, en un baño de aceite 105-108°C, en nitrógeno durante la noche. El análisis por LC de la mezcla de reacción indicó que la desprotección del grupo THP se había completado. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se retiró la capa acuosa del fondo, que subsiguientemente se extrajo con tolueno (100 ml). La fase de tolueno de amarilla a marrón se lavó con agua (500 ml x 2). La disolución de tolueno se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice (60-100 g). La torta húmeda de gel de sílice se lavó con tolueno (100 ml). La disolución de tolueno ligeramente amarilla se concentró, a presión reducida, por rotavapor, lo que dio un residuo espeso (~185.5 g). Se añadió acetonitrilo (500 ml) al residuo, y la mezcla se centrifugó en rotavapor a 60°C. El residuo espeso se disolvió gradualmente, formando una disolución transparente, ligeramente amarilla. El sólido blanco precipitó de la disolución después de un tiempo. Después de enfriar a temperatura ambiente durante la noche, el sólido se recogió por filtración, se lavó/claró con acetonitrilo (200 ml x 2), se secó por succión y se secó en horno de vacío, para dar el producto deseado (115.5 gramos, 92.0% de rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 8.45 (t, *J* = 2.4 Hz, 4H), 7.50-7.56 (m, 6H), 7.41 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.16 (oscurecido por CD₅H), 6.32 (s, 2H), 6.30 (dd, *J* = 9.3, 4.7 Hz, 2H), 6.23 (s, 2H), 4.16 (m, 2H), 2.01 (dt, *J* = 14.3, 6.9 Hz, 1H), 1.55 (s, 4H), 1.37 (dt, *J* = 14.2, 5.0 Hz, 1H), 1.44 (s, 18H), 1.43 (s, 18H), 1.20 (s, 12H), 0.83 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H) y 0.80 (s, 18H). ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, C₆D₆) δ 158.2 (d, *J* = 241.2 Hz), 149.8 (d, *J* = 1.7 Hz), 148.9, 143.2, 143.0, 143.0, 140.7 (d, *J* = 5.5 Hz), 131.1 (d, *J* = 7.5 Hz), 129.4, 127.2, 126.1, 124.2 (d, *J* = 2.7 Hz), 118.9 (d, *J* = 23.4 Hz), 117.3 (d, *J* = 9.2 Hz), 116.8, 115.8 (d, *J* = 22.8 Hz), 110.2 (d, *J* = 10.0 Hz), 73.7, 57.1, 42.66, 38.3, 34.9, 32.5, 32.2, 32.1, 31.7, 31.6 y 19.5. ¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆) δ -120.95.

30 3g. Preparación del procatalizador 3 (I3) [No según la presente invención].



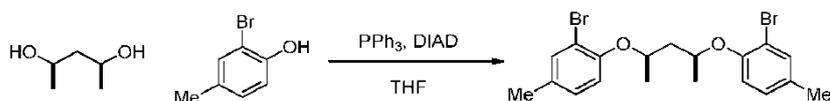
hidróxido de sodio 2 M, 100 ml de agua y 100 ml de salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se pasó a través de un pequeño lecho de gel de sílice. La retirada del disolvente dio 14.5 g (92%) de **2** puro, en forma de un aceite amarillo pálido, que se usó como tal para la siguiente etapa. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.40 (m, 1H), 7.07 (m, 2H), 5.25 (s, 2H), 3.55 (s, 3H) y 2.31 (s, 3H).

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



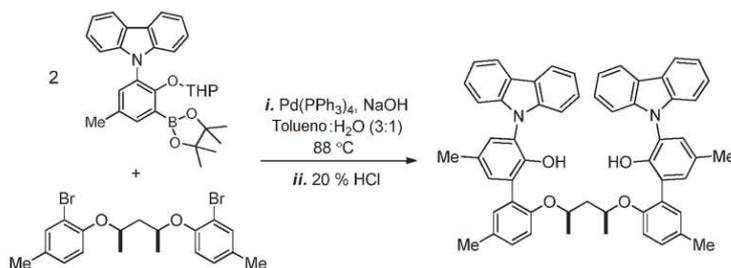
9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)-9H-carbazol (40 g, 0,11 mol) se disolvió en 300 ml de THF, en una caja de guantes llena de nitrógeno, y se desprotonó por la adición lenta de PhLi (74.6 ml, 0,13 mol; 1.8 M en $n\text{-Bu}_2\text{O}$). La mezcla de reacción se agitó durante una hora. Se añadió lentamente 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (25.1 ml, 0,12 mol), y la mezcla de reacción se agitó durante otra hora. La retirada del disolvente, al vacío, dio un residuo aceitoso, que se disolvió en 450 ml de cloroformo y se lavó con agua (2 x 450 ml). La capa orgánica se secó sobre MgSO_4 , se filtró y el filtrado se concentró, al vacío, para proporcionar un aceite oscuro, que a continuación se mezcló con 600 ml de hexano, y se concentró hasta aproximadamente 250 ml, provocando la formación de una gran cantidad de sólidos de color marrón claro. Los sólidos se filtraron y se secaron al vacío (42 g, 78%). $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.99 (m, 2H), 7.59 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.28 (ddd, $J = 15.4, 8.2, 1.1$ Hz, 2H), 7.14 (m, 5H), 4.78 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.44 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.59 (m, 1H), 1.28 (s, 6H), 1.27 (s, 6H), 1.09 (m, 4H), 0.82 (m, 1 H).

4d. Preparación de meso-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(3-bromo-1-metilbenceno).



Un matraz de fondo redondo de 2 litros y tres bocas, equipado con un termómetro, un agitador magnético y un embudo de adición se cargó con meso-2,4-pentanodiol, (30,50 g, 293 mmol), 2-bromo-4-metilfenol (112.03 g, 599 mmol), trifenilfosfina (157.12 g, 599 mmol) y THF (600 ml). El recipiente de reacción se colocó a continuación en una atmósfera de nitrógeno, y el embudo de adición se cargó con azodicarboxilato de diisopropilo (DIAD, 121.11 g, 599 mmol) y THF (250 ml). Los contenidos en el matraz se enfriaron a 2°C en un baño de agua con hielo, se añadió la disolución de DIAD, en el embudo de adición, a una velocidad tal para mantener la temperatura de reacción a $2\text{-}5^\circ\text{C}$ (la adición duró aproximadamente 3.5 h). La mezcla resultante se agitó a $2\text{-}5^\circ\text{C}$ durante una hora adicional (se tomó una muestra para análisis GC-MS, que mostró que la reacción estaba cerca de completarse), y a continuación se dejó calentar a temperatura ambiente durante la noche. Los compuestos volátiles se retiraron, a presión reducida, para dar un residuo sólido (~ 424 g). El residuo se extrajo con ciclohexano (1000 ml), a 35°C , girando en un evaporador rotatorio durante 30 minutos, sin tirar del vacío. Este procedimiento se repitió tres veces más con ciclohexano (350 ml x 3) a 35°C . La disolución de ciclohexano combinada se lavó con NaOH 1N (350 ml x 2), agua (500 ml), HCl 1N (350 ml) y agua (500 ml x 2). La disolución de ciclohexano lavada se concentró hasta aproximadamente 300 ml, se pasó a través de una almohadilla de gel de sílice (350 g) y se eluyó con hexano/EtOAc (20:1 en volumen), se concentró y se secó, para dar el grupo de fondo deseado (119.0 gramos, 91.5%). $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.26 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 7.04 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.63 (m, 2H), 2.39 (dt, $J = 13.8, 6.7$ Hz, 1H), 2.26 (s, 6H), 1.82 (dt, $J = 14.1, 5.9$ Hz, 1H) y 1.37 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 152.1, 133.9, 131.8, 115.2, 114.77, 112.9, 72.5, 42.9, 20.3 y 20.0.

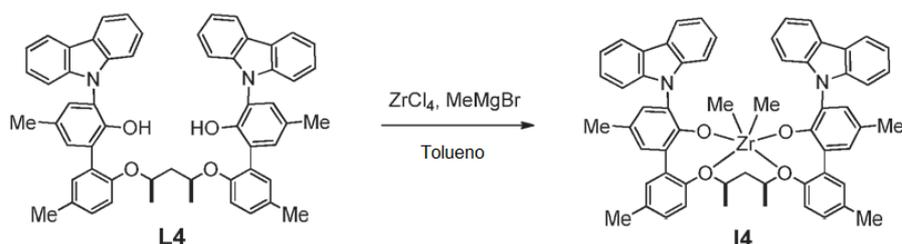
4e. Preparación del ligando 4 (L4).



40

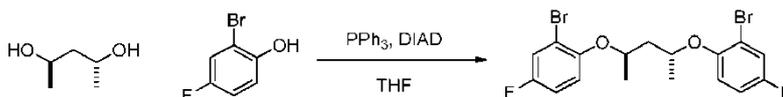
A un recipiente reactor de 2 l, se añadió, *meso*-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(3-bromo-1-metil-benceno) (40.0 g, 90.5 mmol) y 9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-pirano-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-9H-carbazol (96.2 g, 199.0 mmol, 2.2 equiv), disuelto en 300 ml de tolueno, en atmósfera de nitrógeno, con agitación. A esto, se añadió NaOH (21.7 g disueltos en 100 ml de agua, 0,5 mol, 6 equiv.), seguido de una rápida adición de Pd(PPh₃)₄ (4.18 g, 3.61 mmol, 0.04 equiv). La reacción se calentó a continuación a 88°C, hasta que se completó. El curso de la reacción se controló mediante LC, hasta que se consideró completa a las siete horas. En este punto, el recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se retiró la capa cáustica, se añadieron 200 ml de una disolución de HCl al 20% y la reacción se calentó a reflujo durante cinco horas. El reactor se enfrió a temperatura ambiente, se detuvo la agitación y se retiró la capa acuosa. La capa orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre MgSO₄, a continuación, se filtró y se concentró mediante evaporación rotatoria, para dar un sólido blanquecino. El residuo en bruto se lavó con acetonitrilo y se secó al vacío para proporcionar **L2** ligando puro (44.2 gramos, 60% de rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8.13 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.25 (m, 18H), 6.91 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 4.45 (m, 2H), 2.41 (s, 6H), 2.32 (s, 6H), 2.16 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), y 1.14 (d, *J* = 6.1 Hz, 6H). ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 151.4, 148.4, 141.4, 141.3, 133.1, 131.9, 130.6, 130.1, 129.3, 128.8, 128.0, 125.8, 125.4, 123.4, 123.4, 120.3, 119.6, 114.9, 110.4, 110.3, 73.3, 42.7, 20.8, 20.7, y 19.9.

4f. Preparación del precatalizador **4** (**I4**).



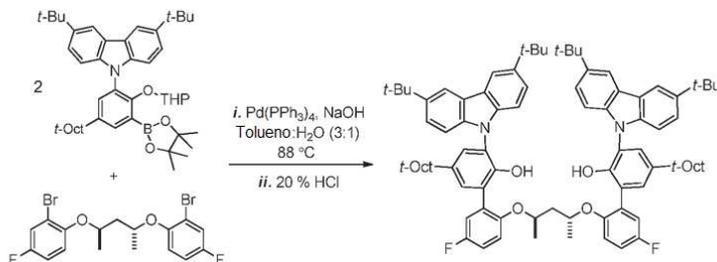
Un recipiente reactor de 5 l se cargó con 3 l de tolueno y se enfrió a -30°C. A esto, se añadió, ZrCl₄ (29.6 g, 127 mmol), seguido de MeMgBr (161 ml de una disolución 3M, 484 mmol). La mezcla resultante se dejó agitar durante cinco minutos, después de lo cual, se añadió el ligando (100 g, 121 mmol). La suspensión se dejó calentar gradualmente a temperatura ambiente, se agitó durante tres horas adicionales y a continuación se filtró. El filtrado se concentró y se analizó vía espectroscopía ¹H RMN, que mostró la presencia de **I4** pero con baja pureza. La torta del filtro se extrajo con cloruro de metileno (1.5 l) y se concentró para proporcionar **I4** de alta pureza (66 gramos, 58% de rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (dd, *J* = 8.5, 12.1 Hz, 2H), 8.12 (dd, *J* = 7.4, 10.3 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 8.25 Hz, 1H), 7.26-7.0 (m, 21 H), 6.40 (dd, *J* = 2.2, 8.5 Hz, 1H), 6.30 (dd, *J* = 2.5, 7.15 Hz, 1H), 4.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.05 (m, 1H), 3.70 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.23 (s, 6H), 1.35 (m, 1H), 0.59 (re, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.43 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), -1.51 (s, 3H) y -1.68 (s, 3H).

Ejemplo 5. 5a. Preparación de *rac*-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(3-bromo-1-fluorobenceno).



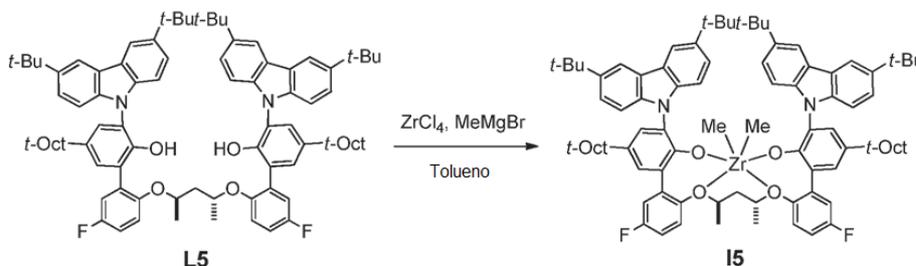
Un matraz de fondo redondo de 2 litros, equipado con una agitación magnética, se cargó con *rac*-2,4-pentanodiol (16.9 g, 162.3 mmol), 2-bromo-4-fluorofenol (65.09 g, 340.8 mmol), trifetilfosfina (89.38 g, 340.76 mmol) y THF (600 ml), y se enfrió a 0°C, en un baño de agua helada. Una disolución de DIAD (67.09 g, 340.76 mmol), en THF (130 ml), se añadió lentamente al matraz, a través del embudo de adición. La mezcla resultante se agitó durante la noche, a temperatura ambiente, y al día siguiente, los compuestos volátiles se retiraron a presión reducida. Se añadió pentano (700 ml) al residuo, y la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. El sólido insoluble se filtró, se lavó con pentano (100 ml x 3) y a continuación se concentró, a presión reducida, para dar un residuo de aceite. El residuo de aceite se disolvió en hexano (100 ml) y a continuación se pasó a través de una almohadilla de gel de sílice, eluyendo primero con hexano (300 ml), seguido de hexano-EtOAc (4:1 en volumen), proporcionando el producto deseado de alta pureza (42.1 gramos, 48% de rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7.20 (dd, *J* = 7.8, 3.0 Hz, 2H), 6.83 (ddd, *J* = 9.1, 7.7, 3.0 Hz, 2H), 6.74 (dd, *J* = 9.1, 4.9 Hz, 2H), 4.68 (sextete, *J* = 6.1 Hz, 2H), 2.05 (dd, *J* = 7.3, 5.5 Hz, 2H) y 1.35 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H). ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃): 8156.5 (d, *J* = 243.2 Hz), 151.1 (d, *J* = 2.8 Hz), 120.1 (d, *J* = 25.8 Hz), 116.0 (d, *J* = 8.4 Hz), 114.8 (d, *J* = 22.7 Hz), 113.3 (d, *J* = 10.1 Hz), 73.4, 44.8 y 20.2. ¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆) δ -121.22.

5e. Preparación del ligando 5 (L5).



A un vial, se añadió, el rac-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)bis(3-bromo-1-fluorobenceno) (0.602 g, 1.34 mmol) y el grupo superior (2.04 g, 2.94 mmol) disuelto en 5 ml de tolueno, en atmósfera de nitrógeno, con agitación. A esto, se le añadió NaOH (0.321 g disuelto en 1 ml de agua, 8.02 mmol), seguido de una rápida adición de Pd(PPh₃)₄ (0.060 g, 0.054 mmol), y la reacción se calentó a 88°C. El curso de la reacción se controló mediante LC, hasta que se consideró completa a las cinco horas. En este punto, el recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se retiró la capa cáustica, se añadieron 2 ml de una disolución de HCl al 20% y la reacción se calentó una vez más a reflujo durante cinco horas. El reactor se enfrió a temperatura ambiente, la capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó con salmuera y se secó sobre MgSO₄. La filtración para retirar el MgSO₄, seguido de concentración por evaporación rotatoria, dio un sólido blanquecino, que se lavó con acetonitrilo, y el sólido restante se secó al vacío para proporcionar **L5** puro (1.41 gramos, 84% de rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.19 (dt, *J* = 3.3, 1.5 Hz, 4H), 7.44 (m, 6H), 7.32 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.07 (m, 6H), 6.66 (td, *J* = 8.3, 3.1 Hz, 2H), 6.41 (dd, *J* = 9.2, 4.6 Hz, 2H), 5.91 (s, 2H), 4.36 (m, 2H), 1.74 (s, 4H), 1.71 (m, 2H), 1.49 (s, 18H), 1.47 (s, 18H), 1.39 (s, 12H), 0.92 (d, *J* = 5.8 Hz, 6H) y 0.80 (s, 18H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃): δ 157.5 (d, *J* = 241.3 Hz), 150.0 (d, *J* = 1.8 Hz), 147.9, 142.8, 142.6 (d, *J* = 8.4 Hz), 139.8 (d, *J* = 10.9 Hz), 130.2 (d, *J* = 7.8 Hz), 129.0, 127.2, 126.56, 124.8, 123.6 (d, *J* = 13.3 Hz), 123.3, 123.1, 118.2 (d, *J* = 23.4 Hz), 116.4, 116.3, 115.4 (d, *J* = 22.8 Hz), 109.2 (d, *J* = 31.6 Hz), 73.1, 57.0, 44.7, 38.2, 34.7 (d, *J* = 1.6 Hz), 32.4, 32.0, 31.9, 31.7, 31.6 y 19.7. ¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆) δ -121.96.

5e. Preparación de precatalizador 5 (I5) [No según la presente invención].



Se cargó un matraz con 30 ml de tolueno frío (-30°C) y ZrCl₄ (0,340 gramos, 1.50 mmol). A la suspensión fría resultante, se añadió MeMgBr (1.90 ml de una disolución 3 M en Et₂O, 5.70 mmol). La mezcla resultante se dejó agitar durante 2-3 minutos, en cuyo punto, se añadió el ligando **L5** (1.79 gramos, 1.43 mmol). La suspensión se dejó calentar a temperatura ambiente de forma natural y se agitó durante dos horas. A continuación, se retiró el disolvente al vacío, y la suspensión marrón oscura se extrajo con hexanos (100 ml) y se filtró. El filtrado se recogió y se secó al vacío, proporcionando **I5** en forma de un sólido blanquecino de buena pureza (1.46 gramos, 75% de rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 8.59 (m, 2H), 8.40 (m, 2H), 7.79 - 7.52 (m, 8H), 7.43 (dd, *J* = 8.4, 1.9 Hz, 2H), 7.23 (dd, *J* = 12.7, 2.5 Hz, 2H), 6.98 (dt, *J* = 9.0, 3.2 Hz, 2H), 6.66 (ddd, *J* = 8.9, 7.4, 3.2 Hz, 1H), 6.59 (ddd, *J* = 8.9, 7.4, 3.1 Hz, 1H), 5.04 (dd, *J* = 8.9, 5.0 Hz, 1H), 4.88 (dd, *J* = 8.9, 4.9 Hz, 1H), 4.16 (m, 1H), 3.74 (m, 1H), 1.80 (m, 1H), 1.67 - 1.57 (m, 5H), 1.48 (s, 9H), 1.47 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), 1.30 (s, 9H), 1.28 - 1.20 (m, 12H), 0.86 (s, 9H), 0.85 (s, 9H), 0.59 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 0.40 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), -0.82 (s, 3H), -0.82 (s, 3H). ¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆) δ -114.59 y -114.68.

Preparación de polímeros basados en etileno en un solo reactor.

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho con la marca comercial ISOPAR E, disponible comercialmente de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un grado de alta pureza, y no se purifica más. La corriente de alimentación del monómero del reactor (etileno) se presuriza vía un compresor mecánico a una presión superior a la de reacción a 3619.7 kPa (525 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión de reacción superior a 3619.7 kPa (525 psig). Los componentes catalíticos individuales se diluyen manualmente en lotes a las concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y se presurizan a una presión superior a la de

reacción por encima de 3619.7 kPa (525 psig). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

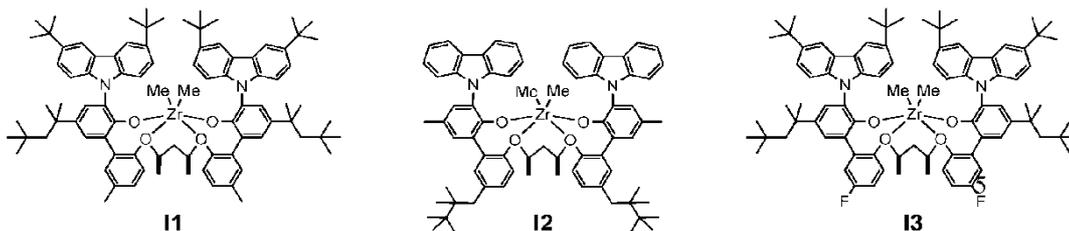
5 El reactor de polimerización en disolución continua consta de un bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante y controlado independientemente. El reactor tiene control independiente de todas las alimentaciones de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y catalizador de nueva aportación. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor se controla a temperatura de 5°C a 50°C, y típicamente a 25°C, pasando la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero de nueva aportación al reactor de polimerización se alimenta con la alimentación de disolvente. La alimentación total de nueva aportación a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos localizaciones, con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada localización de inyección. La alimentación de nueva aportación se controla típicamente recibiendo cada inyector la mitad del flujo de masa total de alimentación de nueva aportación. Los componentes catalíticos se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujeros de inyección especialmente diseñados, y cada uno se inyecta por separado en la misma localización relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del componente catalítico primario se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero del reactor en un objetivo específico. Los componentes catalíticos se alimentan, en base a las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente catalítico primario. Inmediatamente después de cada nueva localización de inyección (ya sea alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos Kenics. Los contenidos de cada reactor circulan continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción, y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener el medio de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor es proporcionada por una bomba de tornillo.

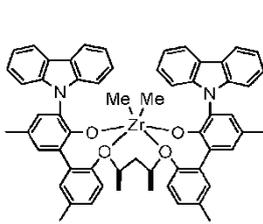
25 El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un objetivo específico). Cuando la corriente sale del reactor, se pone en contacto con agua para detener la reacción. Además, se pueden añadir varios aditivos tales como antioxidantes en este punto. La corriente a continuación pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos de Kenics para dispersar uniformemente el desactivador del catalizador y los aditivos.

30 Después de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de punto de ebullición inferior. A continuación, la corriente entra en un sistema de dos etapas de separación y desvolatilización, donde el polímero se retira del disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica antes de entrar nuevamente al reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la granulación bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, los pelets de polímero sólido se vierten manualmente en una caja para su almacenamiento. Cada caja contiene típicamente aproximadamente 544.3 kg (1200 libras) de pelets de polímero.

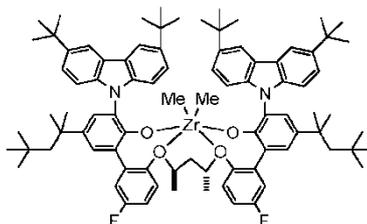
40 Las porciones no poliméricas, retiradas en la etapa de desvolatilización, pasan por varias etapas del procedimiento, que separan la mayor parte del etileno, que se retira del sistema, a una unidad de destrucción de venteo (se recicla en unidades de fabricación). La mayor parte del disolvente se recicla de nuevo al reactor, después de pasar por lechos de purificación. Este disolvente todavía puede tener comonómero sin reaccionar, que se enriquece con comonómero de nueva aportación antes de volver a entrar en el reactor. Este enriquecimiento del comonómero es una parte esencial del método de control de densidad del producto. Este disolvente de reciclaje todavía puede tener algo de hidrógeno, que a continuación se enriquece con hidrógeno de nueva aportación para lograr el objetivo de peso molecular del polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente sale del sistema como coproducto, debido al vehículo disolvente en las corrientes de catalizador y una pequeña cantidad de disolvente que es parte de los comonómeros de grado comercial.

50 Ejemplos de la invención

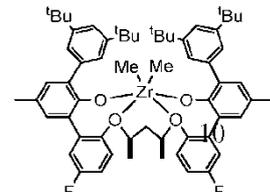




I4



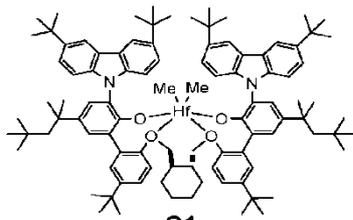
I5



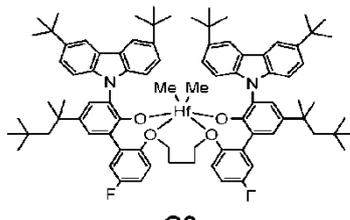
I6

[I3 e I5 no son según la presente invención.]

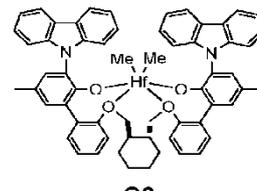
Ejemplos comparativos



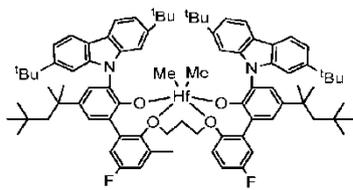
C1



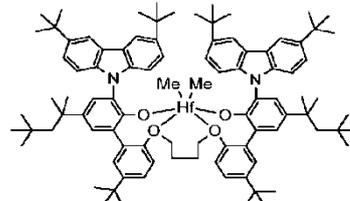
C2



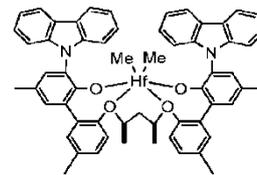
C3



C4

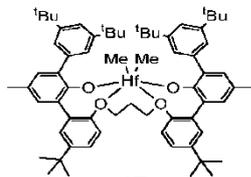


C5

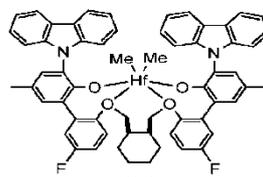


C6

5



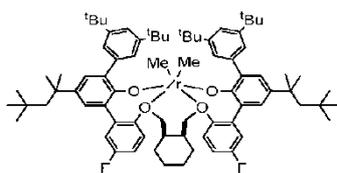
C7



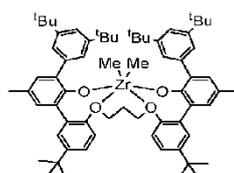
C8



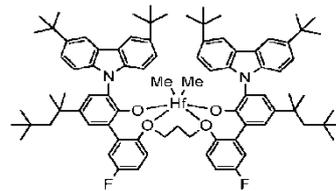
C9



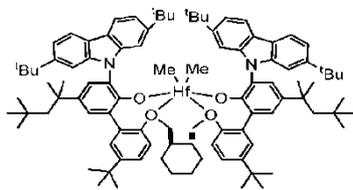
C10



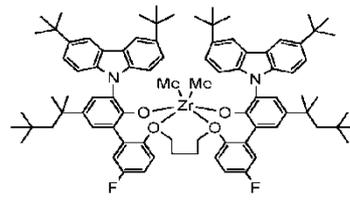
C11



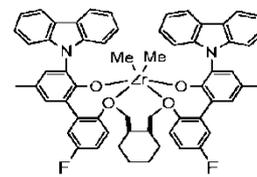
C12



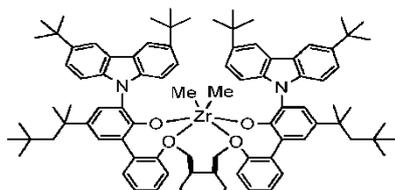
C13



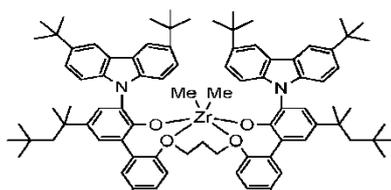
C14



C15



C16



C17

Un solo reactor**Copolimerizaciones de etileno/octeno en reactor discontinuo**

Un reactor de autoclave agitado de un galón (3.79 l) se cargó con aproximadamente 1.35 kg de disolvente de alcanos mixtos ISOPAR E y 1-octeno (250 g). A continuación, se calentó el reactor a la temperatura deseada (140°C o 175°C), y se cargó con hidrógeno (si se desea), seguido de una cantidad de etileno para llevar la presión total a aproximadamente 450 psig (2.95 MPa). La alimentación de etileno se pasó a través de una columna de purificación adicional, antes de entrar al reactor. La composición del catalizador se preparó en una caja seca, en atmósfera inerte, mezclando el procatalizador deseado y un cocatalizador (una mezcla de 1.2 equiv. de tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina y 50 equiv de alumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO)-3A)), con disolvente adicional, para dar un volumen total de aproximadamente 17 ml. La mezcla catalítica activada se inyectó luego rápidamente en el reactor. La presión y la temperatura del reactor se mantuvieron constantes, alimentando etileno durante la polimerización y enfriando el reactor según fuera necesario. Después de 10 minutos, la alimentación de etileno se cerró y la disolución se transfirió a un ebullidor de resina purgado con nitrógeno. El polímero se secó completamente en un horno de vacío, y el reactor se lavó a fondo con ISOPAR E caliente entre reacciones de polimerización.

Tabla 1: Ejemplos de la invención de reactor discontinuo a 140°C

Ej.		Ef. ^a	H ₂ (mmol)	Densidad (g/cm ³)	MWD ^b	Mw (g/mol)	Mw red. ^c
Inv.	I1	1.09	0	0.8941	2.45	1199037	80
		0.83	40	0.8982	2.06	243394	
	I2	2.25	0	0.8906	2.27	1149440	78
		1.61	40	0.8938	1.88	248793	
	I3 *	2.11	0	0.8714	2.67	1136984	87
		3.82	40	0.8920	2.60	152066	
	I4	2.09	0	0.8904	2.49	1135405	79
		1.32	40	0.8965	1.88	241028	
	I5 *	2.95	0	0.8770	2.20	1032752	88
		2.21	40	0.8890	2.48	123443	
	I6	1.98	0	0.8915	2.56	994735	82
		1.14	40	0.8974	2.25	175423	

a. Eficiencia calculada en unidades de 10⁶ gramos de polímero / gramo de metal activo (Hf o Zr).

b. MWD se define como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número.

c. Mw red. se define como el % de disminución en el peso molecular promedio en peso para la reacción con 40 mmol de hidrógeno añadido, en comparación con la reacción análoga realizada sin hidrógeno. $\{[Mw(a \text{ cero hidrógeno}) - Mw(a \text{ 40 mmoles de H}_2)] / Mw(a \text{ cero hidrógeno})\} \times 100$.

* No según la presente invención.

Tabla 2: ejemplos comparativos de reactor discontinuo a 140°C

Ej.		Ef. ^a	H ₂ (mmol)	Densidad (g/cm ³)	MWD ^b	Mw (g/mol)	Mw red. ^c
	C1	1.71	0	0.8818	3.66	1147480	51
		0.99	40	0.8850	3.05	562452	
	C2	1.98	0	0.8824	2.43	1071483	44

ES 2 796 870 T3

Ej.		Ef. ^a	H ₂ (mmol)	Densidad (g/cm ³)	MWD ^b	Mw (g/mol)	Mw red. ^c
		0.65	40	0.8939	1.98	600188	
	C3	1.72	0	0.8764	2.65	1059523	65
		1.55	40	0.8765	2.06	368157	
	C4	1.37	0	0.9090	2.29	929764	38
		0.99	40	0.9098	2.03	572963	
	C5	0.29	0	0.8904	2.15	869055	44
		0.27	40	0.8907	2.11	484640	
	C6	2.06	0	0.8863	2.23	801664	54
		1.72	40	0.8895	1.99	370225	
	C7	0.15	0	0.8886	2.15	734147	22
		0.36	40	0.8869	2.15	569216	
	C8	0.59	0	0.8696	2.40	700687	67
		0.61	40	0.8714	1.97	230640	
Comp.	C9	1.17	0	0.8853	2.33	653132	33
		1.20	40	0.8854	2.04	435209	
	C10	0.75	0	0.8868	2.39	487032	69
		0.68	40	0.8913	1.90	150729	
	C11	1.34	0	0.8912	1.98	473396	52
		1.11	40	0.8956	1.91	227456	
	C12	1.39	0	0.8776	1.92	459271	25
		0.90	40	0.8788	1.90	342473	
	C13	1.30	0	0.9021	2.43	400539	44
		0.88	40	0.9041	1.98	220510	
	C14	4.35	0	0.8898	2.13	262402	50
		2.06	40	0.8810	1.92	131045	
	C15	3.97	0	0.8838	2.13	212857	65
		2.97	40	0.8863	2.00	75201	
	C16	4.84	0	0.8909	1.97	205252	46
		3.43	40	0.8933	1.89	111590	
	C17	3.48	0	0.8939	1.98	86594	17
		3.48	40	0.8944	1.95	71689	

a. Eficiencia calculada en unidades de 10⁶ gramos de polímero / gramo de metal activo (Hf o Zr).

b. MWD se define como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número.

c. Mw red. se define como el % de disminución en el peso molecular promedio en peso para la reacción con 40 mmol de hidrógeno añadido, frente a la reacción análoga realizada sin hidrógeno. $\{[Mw(a \text{ cero hidrógeno}) - Mw(a \text{ 40 mmoles de H}_2)] / Mw(a \text{ cero hidrógeno})\} \times 100$.

Tabla 3: ejemplos de la invención de reactor discontinuo a 175°C

Ej.		Ef. ^a	H ₂ (mmol)	Densidad (g/cm ³)	MWD ^b	M _w (g/mol)	M _w red. ^c
Inv.	I1	0.14	0	0.8948	2.25	636796	75
		0.14	40	0.8982	2.36	156883	
	I2	0.61	0	0.8876	2.17	498188	72
		0.50	40	0.8923	2.01	140276	
	I3 *	0.67	0	0.8826	2.09	725982	82
		0.65	40	0.8894	3.15	131800	
	I4	0.24	0	0.8977	2.28	621637	83
		0.38	40	0.9001	2.05	108762	
	I5 *	0.31	0	0.8850	1.87	551755	83
		0.50	40	0.8902	2.07	95582	
	I6	0.13	0	0.8891	2.26	257305	73
		0.21	40	0.8960	1.93	68505	

a. Eficiencia calculada en unidades de 10⁶ gramos de polímero / gramo de metal activo (Hf o Zr).

b. MWD se define como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número.

c. M_w red. se define como el % de disminución del peso molecular promedio en peso para la ejecución con 40 mmol de hidrógeno añadido, en comparación con la reacción análoga realizada sin hidrógeno. $\{[M_w(a \text{ cero hidrógeno}) - M_w(a \text{ 40 mmoles de H}_2)] / M_w(a \text{ cero hidrógeno})\} \times 100$.

* No según la presente invención.

Tabla 4: ejemplos comparativos de reactor discontinuo a 175°C

Ej.		Ef. ^a	H ₂ (mmol)	Densidad (g/cm ³)	MWD ^b	M _w (g/mol)	M _w red. ^c
Comp.	C1	0.42	0	0.8833	2.61	453963	41
		0.35	40	0.8849	2.48	266541	
	C4	0.96	0	0.9068	2.23	526468	46
		0.61	40	0.9111	2.05	286598	
	C5	0.02	0	0.8936	2.60	255665	40
		0.02	40	0.8944	2.51	154366	
	C6	0.69	0	0.8889	1.95	415885	50
		0.49	40	0.8899	2.23	208318	
	C7	0.48	0	0.8848	1.94	349518	42
		1.20	40	0.8846	1.99	203768	
	C8	0.10	0	0.8720	1.96	273129	50
		0.13	40	0.8722	2.04	137115	

Ej.		Ef. ^a	H ₂ (mmol)	Densidad (g/cm ³)	MWD ^b	M _w (g/mol)	M _w red. ^c
C10		0.04	0	0.8834	2.02	190743	62
		0.04	40	0.8914	1.79	72327	
C11		0.61	0	0.8898	1.97	272971	62
		0.91	40	0.8924	1.94	103684	
C12		0.58	0	0.8783	2.00	273763	29
		0.73	40	0.8779	2.01	193955	
C13		0.64	0	0.9053	2.28	185525	45
		0.50	40	0.9077	2.31	102469	
C14		1.14	0	0.8906	1.88	172400	56
		1.09	40	0.8927	1.86	75478	
C15		0.68	0	0.8868	2.04	121378	61
		0.62	40	0.8883	1.88	47782	
C16		1.32	0	0.8916	2.13	139532	48
		1.52	40	0.8921	2.07	72901	
C17		2.28	0	0.8923	1.88	65390	26
		3.57	40	0.8945	2.01	47603	

a. Véase la nota al pie de las tablas 1-3 anteriores. b. Véase la nota al pie de las tablas 1-3 anteriores. c. Véase la nota al pie de las tablas 1-3 anteriores.

Copolimerizaciones de etileno/octeno en reactor continuo

5 Las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo estrecho de ebullición de marca registrada SBP 100/140, disponible comercialmente de SHELL) se purifican con tamices moleculares, antes de la introducción en el medio de reacción. Se suministra hidrógeno a 1160 psig (80 bar) y se reduce a aproximadamente 580 psig (40 bar); y se suministra como un grado de alta pureza, y no se purifica más. La corriente de alimentación del monómero del reactor (etileno) se presuriza vía un compresor mecánico hasta por encima de la presión de reacción a 3619.7 kPa (525 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza vía una bomba mecánica de desplazamiento positivo, hasta por encima de la presión de reacción a 3619.7 kPa (525 psig). El metilaluminoxano modificado (MMAO), comercializado por AkzoNobel, se usa como un eliminador de impurezas. Los componentes catalíticos individuales (cocatalizador de procatalizador) se diluyen manualmente por lotes, a concentraciones de componente especificadas, con disolvente purificado (ISOPAR E) y se presurizan a 3619.7 kPa (525 psig). El cocatalizador es [HNMe(C₁₈H₃₇)₂][B(C₆F₅)₄], disponible comercialmente de Boulder Scientific, y se usa en una relación molar de 1.2 en relación con el procatalizador. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

15 Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de depósito agitado (CSTR) de 5 l continuamente. El reactor tiene control independiente de todas las alimentaciones de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalítico de nueva aportación. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor es de temperatura controlada desde 5°C a 50°C, y típicamente a 25°C. La alimentación de comonómero de nueva aportación al reactor de polimerización se alimenta con la alimentación de disolvente. El cocatalizador se alimenta en base a una relación molar especificada calculada (1.2 equivalentes molares) al componente procatalizador. Inmediatamente después de cada localización de inyección de nueva aportación, las corrientes de alimentación se mezclan, con los contenidos del reactor de polimerización circulantes, con elementos de mezcla estáticos. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor a un valor

específico). Cuando la corriente sale del reactor, se pone en contacto con agua para detener la reacción. Además, se pueden añadir diversos aditivos, como antioxidantes, en este punto. La corriente a continuación pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos, para dispersar uniformemente el desactivador del catalizador y los aditivos.

- 5 Después de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor, para elevar la temperatura de la corriente, en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de menor punto de ebullición. A continuación, la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas, donde el polímero se retira del disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero sin reaccionar. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la peletización bajo el agua, se corta en pelets sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una caja para su almacenamiento.

Tabla 5: datos de polimerización en un solo reactor de procedimiento continuo para resina de I₂ de 0.5 g/10 min, densidad de 0.911-0.913 g/cm³ producida a 150°C

Ej.	Ef. del cat.	H ₂	Densidad	I ₂	I ₁₀ /I ₂	Mw	MWD	η ₀	Alimentación de C2	Alimentación de C8	Conversión de C2	ZSVR
	MM g polímero /g metal	% en moles	g/cm ³	g/10 min		g/mol	Mw/Mn	Pa·s	kg/h	kg/h	%	
I1	1.40	0.39	0.912	0.48	5.8	126978	2.1	15313	3.9	1.88	79.0	1.57
I3 *	2.70	0.34	0.913	0.51	5.6	119457	2.0	15325	3.9	1.35	78.6	1.97
I4	2.90	0.34	0.912	0.49	5.6	124951	2.1	15015	3.9	1.88	78.5	1.64
I5 *	9.80	0.33	0.912	0.47	6.6	131790	2.3	19589	3.9	1.70	78.6	1.76
C1	2.20	2.40	0.913	0.51	6.7	128928	2.8	18957	3.2	1.34	75.6	1.84
C2	0.70	2.11	0.913	0.46	5.7	132043	2.0	16077	4.0	1.24	77.0	1.43
C3	0.99	1.25	0.912	0.45	6.4	123924	2.3	18814	3.9	1.02	78.5	2.11
C7	0.58	1.30	0.911	0.52	5.8	126135	2.1	14993	4.0	1.80	76.5	1.58
C9	2.50	2.43	0.913	0.52	6.0	126416	2.0	20779	3.2	1.20	75.0	2.17
C11	3.10	0.41	0.913	0.53	6.6	114319	2.1	19493	3.9	1.86	78.4	2.94

* No según la presente invención.

15

Tabla 6: datos de polimerización en un solo reactor de procedimiento continuo para resina de I₂ de 1 g/10 min, 0.912-0.914 g/cm³ de densidad producida a 150°C

Ej.	Ef. del cat.	H ₂	Densidad	I ₂	I ₁₀ /I ₂	Mw	MWD	η ₀	Alimentación de C2	Alimentación de C8	Conversión de C2	ZSVR
	MM g polímero /g metal	% en moles	g/cm ³	g/10 min		g/mol	Mw/Mn	Pa·s	kg/h	kg/h	%	
I1	1.30	0.49	0.913	0.93	5.7	107553	2.1	7923	3.9	1.91	78.7	1.49
I3 *	2.50	0.40	0.913	0.97	5.8	100898	2.0	7283	3.9	1.55	78.9	1.73
I4	3.00	0.41	0.914	1.05	5.5	99934	2.1	6821	3.9	2.00	78.6	1.68

Ej.	Ef. del cat.	H ₂	Densidad	I ₂	I ₁₀ /I ₂	Mw	MWD	η ₀	Alimentación de C2	Alimentación de C8	Conversión de C2	ZSVR
	MM g polímero /g metal	% en moles	g/cm ³	g/10 min		g/mol	Mw/Mn	Pa·s	kg/h	kg/h	%	
C3	0.93	1.58	0.912	1.06	5.9	102843	2.3	7468	3.9	1.12	78.6	1.66
C11	3.60	0.50	0.913	1.08	6.2	96062	2.1	8045	3.9	2.10	78.4	2.29

* No según la presente invención.

Tabla 7: datos de polimerización en un solo reactor de procedimiento continuo para resina de I₂ de 0.3g/10 min, 0.894-0.897 g/cm³ de densidad

Ej.	Ef. del cat.	H ₂	Densidad	I ₂	I ₁₀ /I ₂	Mw	MWD	η ₀	Alimentación de C2	Alimentación de C8	Conversión de C2	ZSVR
	MM g polímero /g metal	% en moles	g/cm ³	g/10 min		g/mol	Mw/Mn	Pa·s	kg/h	kg/h	%	
I1	1.30	0.16	0.896	0.30	6.1	140072	2.1	25889	3.5	3.75	78.6	1.86
I3 *	1.70	0.14	0.896	0.33	6.2	135798	2.1	25513	3.5	3.10	78.0	2.05
I4	7.40	0.15	0.894	0.30	6.0	142265	2.1	31491	3.5	4.30	78.6	2.11
I5 *	4.40	0.13	0.895	0.33	7.4	150969	2.5	31700	3.5	3.10	78.4	1.76
C3	1.50	0.72	0.897	0.31	6.6	134397	2.5	29459	3.6	2.15	78.5	2.46
C11	3.80	0.23	0.896	0.30	7.1	124628	2.2	36212	3.5	3.65	78.2	3.98

* No según la presente invención.

- 5 Como se ve en las tablas anteriores, los procatalizadores de la invención se pueden usar para polimerizar efectivamente polímeros de alto peso molecular (la mayoría de los pesos moleculares promedio en peso superiores a 100K g/mol), a temperaturas suficientemente altas (≥ 140°C). Los procatalizadores de la invención muestran una buena respuesta al H₂ en las polimerizaciones discontinuas y las polimerizaciones continuas. Se observaron conversiones de etileno superiores al 78% en las polimerizaciones continuas. Tanto para las polimerizaciones discontinuas como continuas, se observaron altas eficiencias catalíticas.

Métodos de ensayo

Densidad

Las muestras que se miden para determinar la densidad se preparan según la ASTM D-1928. Las medidas se realizan después de una hora de prensado de la muestra usando la ASTM D-792, Método B.

15 Índice de fusión

El índice de fusión (I₂) se mide según la ASTM-D 1238, Condición 190°C / 2.16 kg, y se da en gramos eluidos por 10 minutos. El índice de fluidez (I₁₀) se mide según la ASTM-D 1238, Condición 190°C / 10 kg, y se da en gramos eluidos por 10 minutos.

Cromatografía de permeación de gel convencional (GPC conv.)

- 20 Se equipó un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de PolymerChAR (Valencia, España) con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Precision Detectors (Amherst, MA), Modelo 2040, un detector de infrarrojos IR5 y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de PolymerChAR. La recogida de datos se realizó usando el software

PolymerChAR InstrumentControl y la interfase de recogida de datos. El sistema estaba equipado con un dispositivo en línea de desgasificación de disolvente y un sistema de bombeo de Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 grados Celsius. Las columnas usadas fueron tres columnas "Mixed-B" de 10 micrones de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). El disolvente usado fue 1,2,4 trichlorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0.1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían cada uno "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de disolvente se burbujearon con nitrógeno. Las muestras de polímero basado en etileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante tres horas. El volumen de inyección fue de 200 microlitros, y el caudal fue de 1 mililitro/minuto. El conjunto de columnas de GPC se calibró midiendo 21 patrones de poliestireno de "distribución de peso molecular estrecho". El peso molecular (MW) de los estándares varía de 580 a 8400000 g/mol, y los estándares estaban contenidos en seis mezclas de "cóctel". Cada mezcla estándar tenía por lo menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se compararon de Polymer Laboratories. Los estándares de poliestireno se prepararon a "0.025 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares iguales o mayores de 1000000 g/mol, y a "0.050 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares menores de 1000000 g/mol.

Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas estándar estrechas se procesaron primero, y en orden de disminución del "componente de mayor peso molecular", para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos estándar de poliestireno se convirtieron en peso molecular de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 1}),$$

en la que M es el peso molecular, A es igual a 0.4316 y B es igual a 1.0.

El peso molecular promedio en número (Mn (gpc conv.)), el peso molecular promedio en peso (Mw- gpc conv) y el peso molecular promedio z (Mz (gpc conv.)) se calcularon según las ecuaciones 2-4 a continuación:

$$M_n(\text{gpc conv.}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV_{\text{fin integración}}} (IR_{\text{canal de medida } i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV_{\text{fin integración}}} \left(IR_{\text{canal de medida } i} / M_{PEi} \right)} \quad (\text{Ec. 2}),$$

$$M_w(\text{gpc conv.}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV_{\text{fin integración}}} (M_{PEi} IR_{\text{canal de medida } i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV_{\text{fin integración}}} (IR_{\text{canal de medida } i})} \quad (\text{Ec. 3}),$$

$$M_z(\text{gpc conv.}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV_{\text{fin integración}}} (M_{PEi}^2 IR_{\text{canal de medida } i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV_{\text{fin integración}}} (M_{PEi} IR_{\text{canal de medida } i})} \quad (\text{Ec. 4}),$$

En las ecuaciones 2-4, el RV es el volumen de retención de la columna (espaciado linealmente), recogido a "1 punto por segundo", el IR es la señal del detector de IR sustraída la línea base, en voltios, del canal de medida del IR5 del instrumento GPC, y M_{PE} es el MW equivalente de polietileno determinado a partir de la Ecuación 1. El cálculo de los datos se realizó usando el "software GPC One (versión 2.013H)" de PolymerChAR.

30 Método de medida de viscosidad de cizalladura de fluencia cero

Las viscosidades de cizalladura cero se obtuvieron vía ensayos de fluencia, que se realizaron en un reómetro controlado por esfuerzo AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del), usando placas paralelas de 25 mm de diámetro, a 190°C. El horno del reómetro se ajustó a la temperatura de ensayo durante por lo menos 30 minutos, antes de poner a cero los dispositivos. A la temperatura de ensayo, se insertó un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas, y se dejó que llegara al equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se bajó a 50 μm (configuración del instrumento) por encima del espacio de ensayo deseado (1.5 mm). Se recortó cualquier material superfluo y se bajó la placa superior hasta el espacio deseado. Las medidas se realizaron bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia predeterminado se estableció en 2 horas.

Cada muestra se moldeó por compresión en una placa circular de "2 mm de grosor x 25 mm de diámetro", a 177°C, durante 5 minutos, bajo una presión de 10 MPa en aire. La muestra se sacó a continuación de la prensa y se colocó sobre una encimera para enfriar.

Se aplicó un esfuerzo de baja cizalladura constante de 20 Pa para todas las muestras, para asegurar que la velocidad de cizalladura en estado estable fuera lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana.

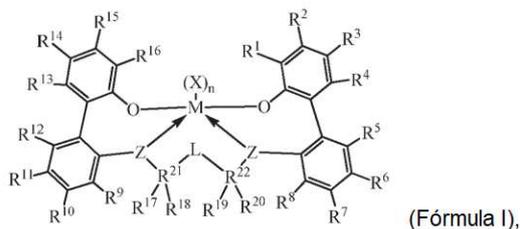
- Las velocidades de cizalladura en estado estacionario resultantes estaban en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s^{-1} para las muestras en este estudio. El estado estacionario se determinó tomando una regresión lineal para todos los datos, en la última ventana de tiempo del 10% de la gráfica de "log (J(t)) vs. log (t)", donde J (t) era la capacitancia de fluencia y t era el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal era mayor que 0.97, se consideró que se alcanzó el estado estacionario, entonces se detuvo el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio, la pendiente cumple el criterio después de dos horas. La velocidad de cizalladura en estado estacionario se determinó a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos, en la última ventana de tiempo del 10% de la gráfica de " ϵ vs. t", donde ϵ era la deformación. La viscosidad de cizalladura cero se determinó a partir de la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de cizalladura en estado estacionario.
- 5
- 10 Para determinar si la muestra se degradó durante el ensayo de fluencia, se realizó un ensayo de cizalladura oscilatorio de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia, en la misma muestra de 0.1 a 100 rad/s. Se compararon los valores complejos de viscosidad de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad, a 0.1 rad/s, fue mayor al 5%, se consideró que la muestra se había degradado durante el ensayo de fluencia, y el resultado se descartó.
- 15 La relación de viscosidad de cizalladura cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad de cizalladura cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV de un material de polietileno lineal (véase proceeding de ANTEC a continuación) al peso molecular promedio en peso equivalente (M_w (gpc conv.)), según la siguiente Ecuación 5:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-15} M_w^{3.65}(\text{gpc conv.})} \quad (\text{Ec. 5}).$$

- 20 El valor de ZSV se obtuvo del ensayo de fluencia, a 190°C, vía el método descrito anteriormente. El valor de M_w (gpc conv.) se determinó mediante el método convencional de GPC (Ecuación 3), como se discutió anteriormente. Se estableció la correlación entre el ZSV del polietileno lineal y su M_w (gpc conv.), basado en una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Se puede encontrar una descripción de la relación ZSV- M_w en el proceeding de ANTEC: Karjala et al., Detection of Low Levels of Long-chain Branching in Polyolefins, Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891.
- 25

REIVINDICACIONES

1. Un procatalizador que comprende un complejo metal-ligando de Fórmula (I):



en la que:

5 M es circonio en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en la que cuando n es 0, X está ausente; y

Cada X, independientemente, es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), y en la que cada X, independientemente, es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o

10 en la que dos X se toman conjuntamente para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y

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

Cada Z independientemente es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, -N[hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)]-, o

-P[hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)]-; y

15 L es un hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, y

en la que, para L, el hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de conector de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que une R²¹ y R²² en la Fórmula (I) (a la que está unido L), o

20 en la que, para L, el heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de conector de 1 átomo a 10 átomos que une R²¹ y R²² en la Fórmula (I), en la que cada uno de los 1 a 10 átomos de la cadena principal de conector de 1 a 10 átomos de heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀), independientemente, es uno de los siguientes: i) un átomo de carbono, ii) un heteroátomo, en el que cada heteroátomo es independientemente -O- o -S-, o iii) un sustituyente seleccionado de -S(O)-, -S(O)₂-, -Si(R^C)₂-, -Ge(R^C)₂-, -P(R^C)- o -N(R^C)-, y en las que cada R^C es, independientemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterociclocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

25 R²¹ y R²² son cada uno, independientemente, C o Si; y

de R¹ a R²⁰ cada uno, independientemente, se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -N=C(R^C)₂, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -N(R)C(O)R^C, -C(O)N(R^C)₂, un átomo de halógeno y un átomo de hidrógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

30 en la que cuando R¹⁷ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁸ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -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 átomo de halógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

35 en la que, cuando R¹⁸ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁷ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -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 átomo de halógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y/o

40 en la que, cuando R¹⁹ es un átomo de hidrógeno, entonces R²⁰ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -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 átomo de halógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un

heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

en la que, cuando R²⁰ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^C)₂, -N(R^C)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, -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 átomo de halógeno; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

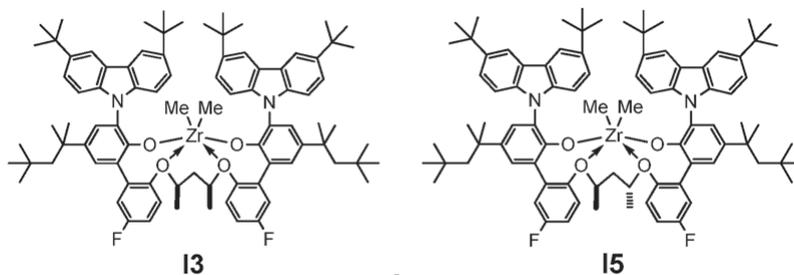
5

en la que, para la Fórmula I, uno o más átomos de hidrógeno pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más átomos de deuterio;

en la que R⁶ y R¹¹ son cada uno, independientemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) no sustituido o un halógeno;

10

en la que el procatalizador no es:



2. El procatalizador de la reivindicación 1, en el que cada Z es un átomo de oxígeno.

3. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R²¹ y R²² son cada uno C (carbono).

15

4. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L se selecciona de los siguientes: -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂- o -CH₂-.

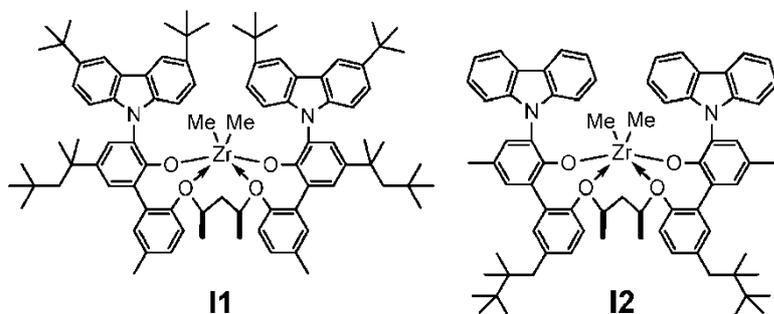
5. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), y cada heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) es no sustituido.

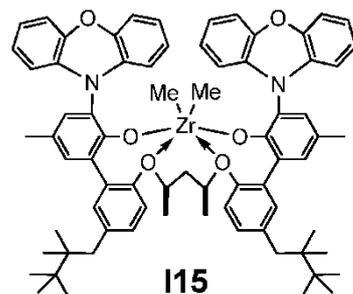
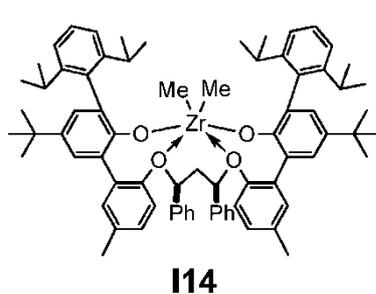
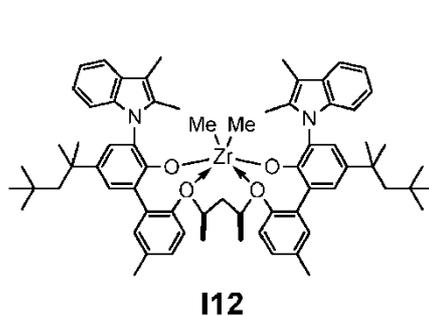
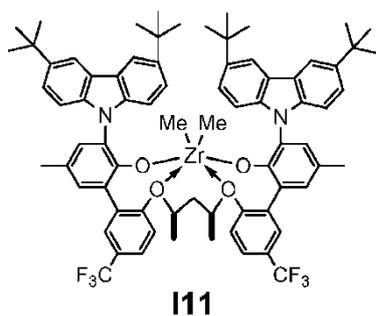
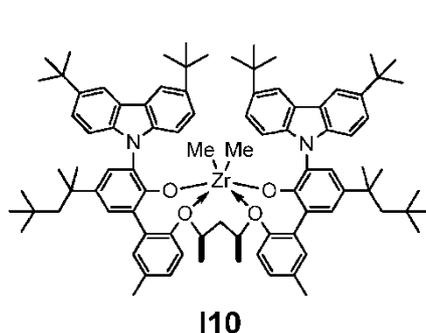
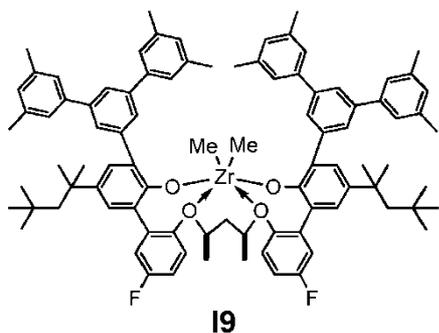
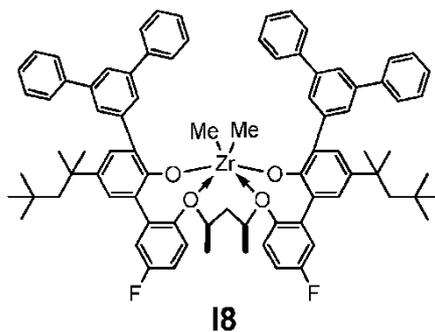
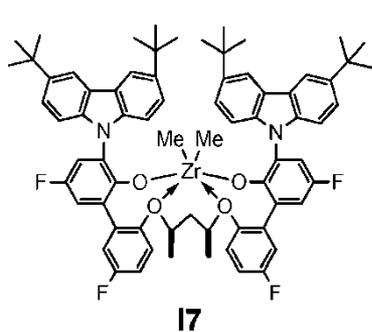
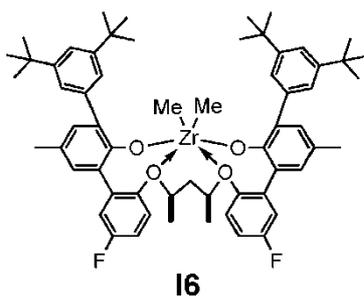
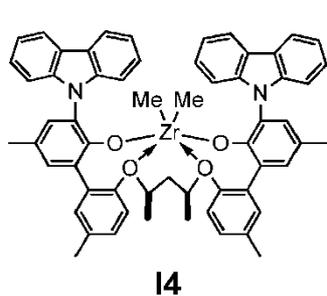
20

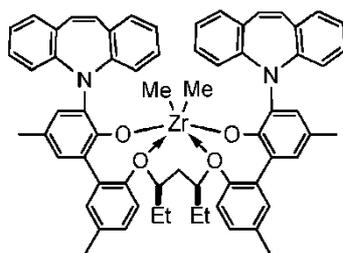
6. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que por lo menos un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), y/o por lo menos un heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) está independientemente, sustituido con por lo menos un sustituyente R^S, y en el que cada sustituyente R^S se selecciona independientemente de los siguientes: 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)- o (R^C)₂NC(O)-; y en las que cada R^C es independientemente un hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo de (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido.

25

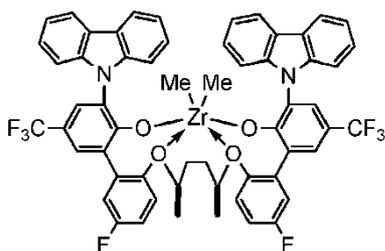
7. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procatalizador se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:



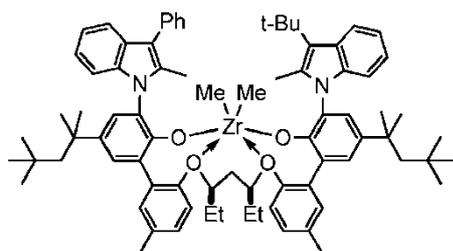




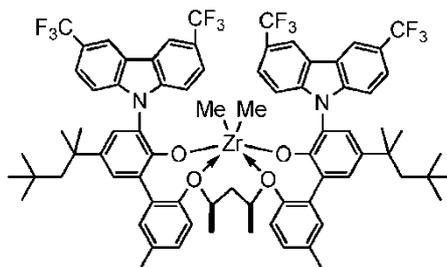
I16



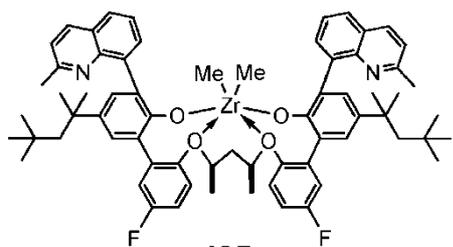
I20



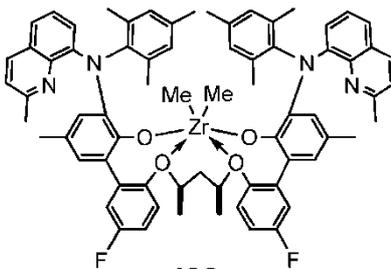
I22



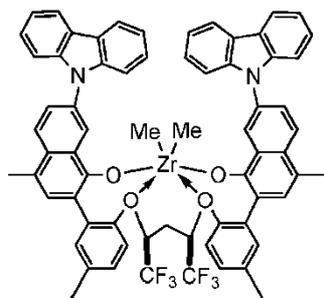
I23



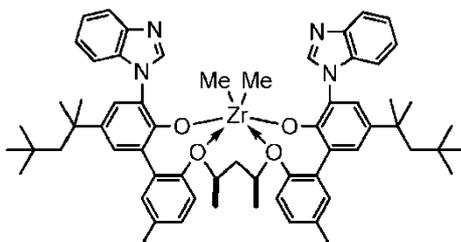
I25



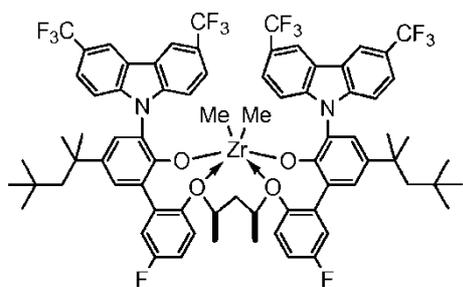
I26



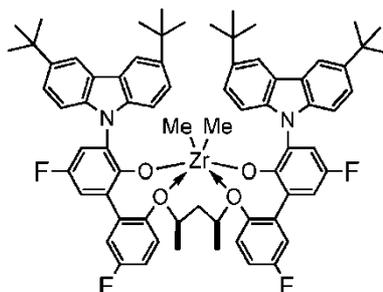
I27



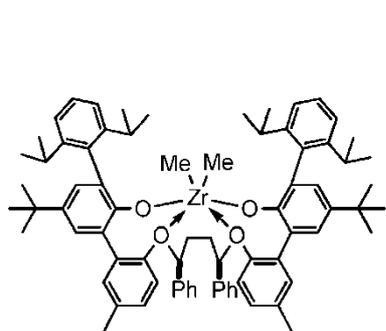
I28



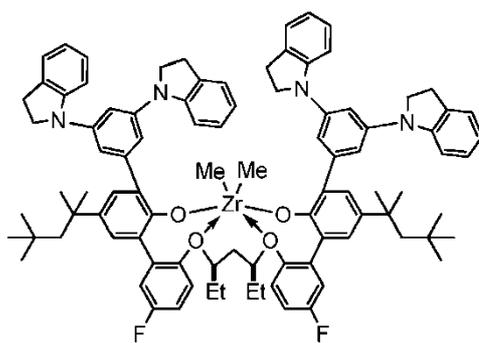
I29



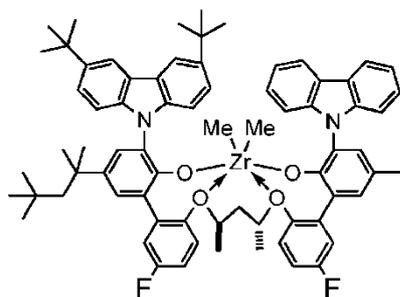
I30



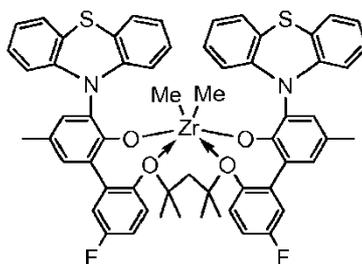
I31



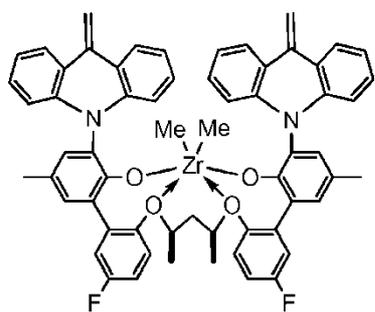
I32



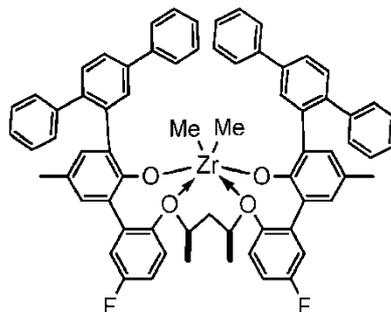
I33



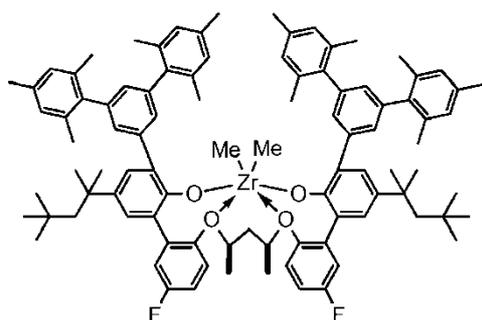
I34



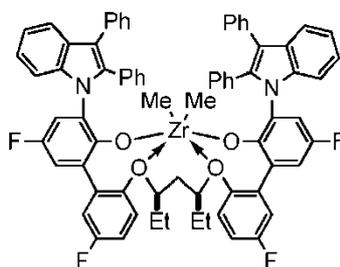
I35



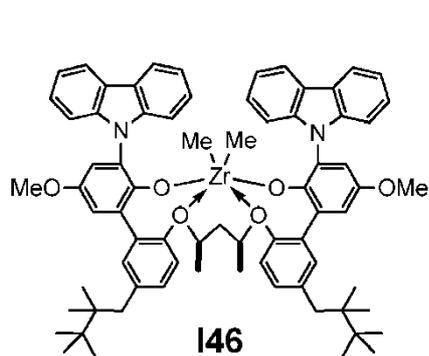
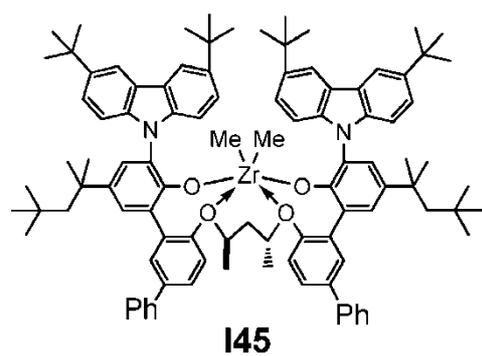
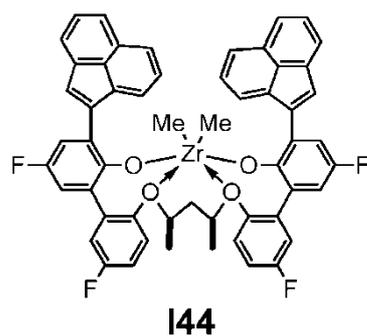
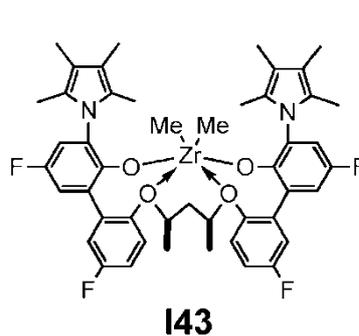
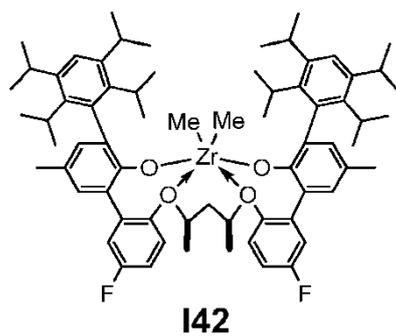
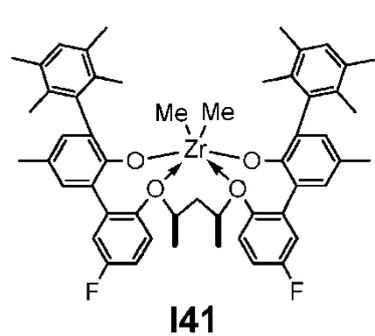
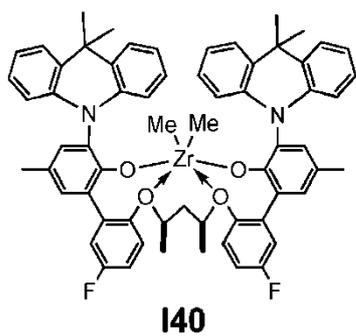
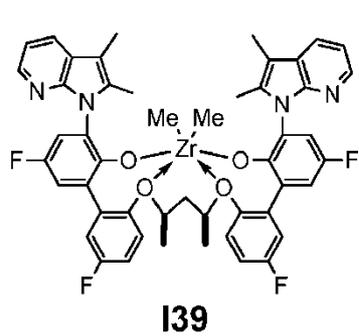
I36

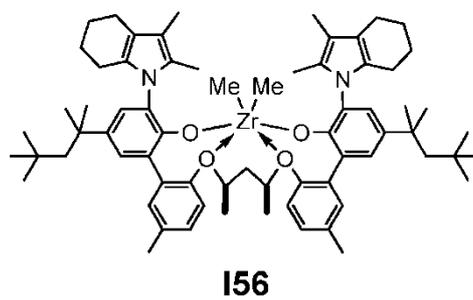
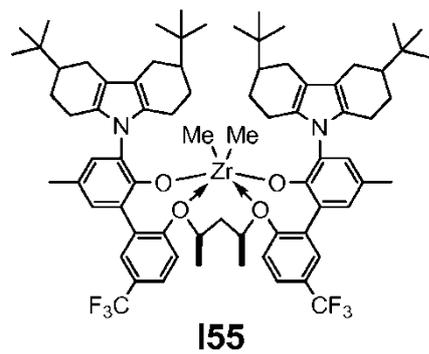
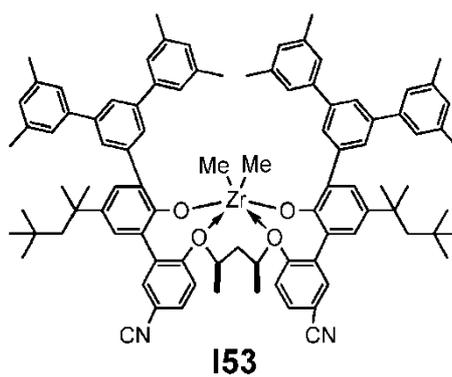
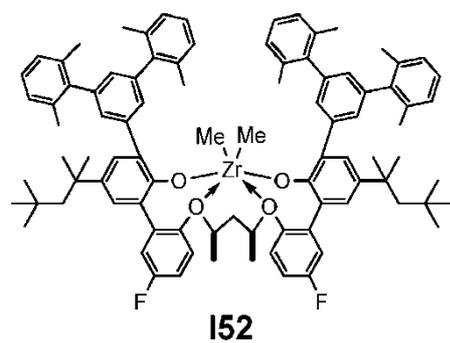
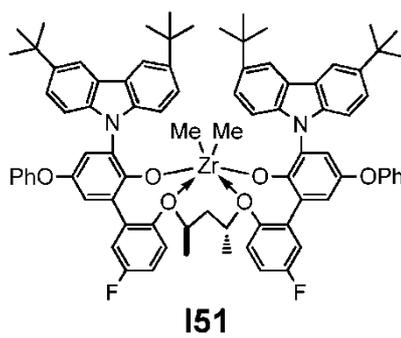
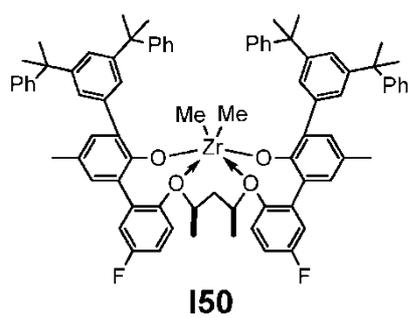
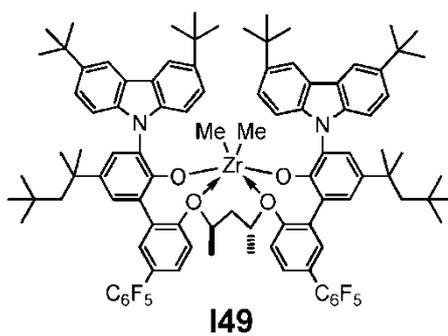
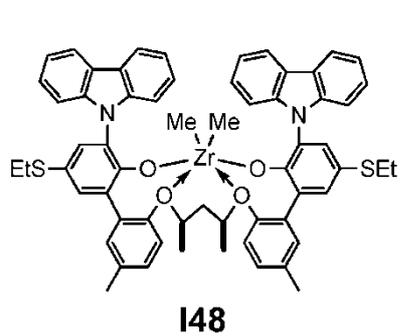


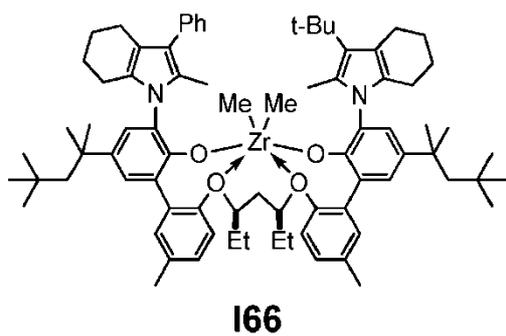
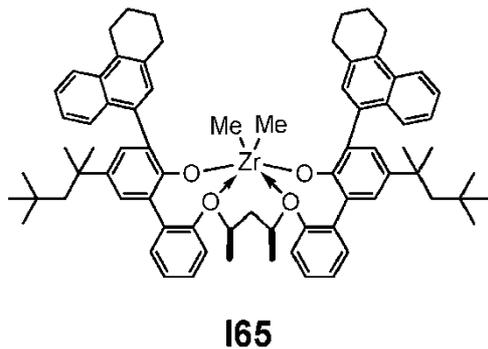
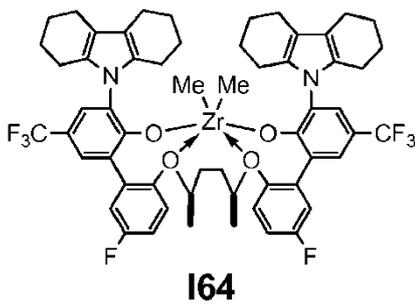
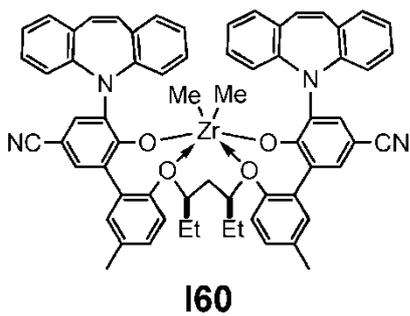
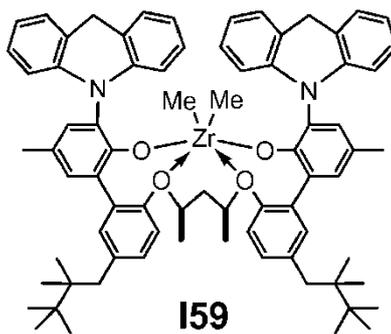
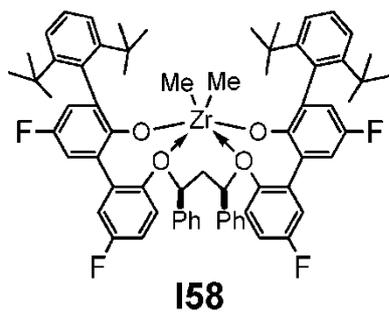
I37

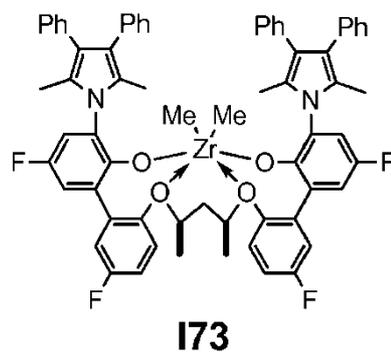
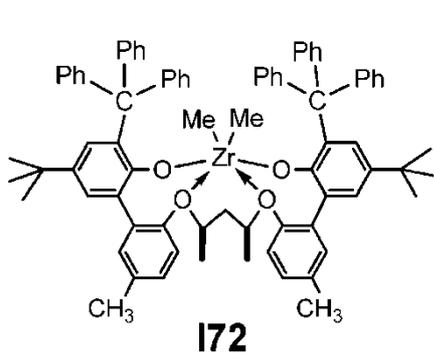
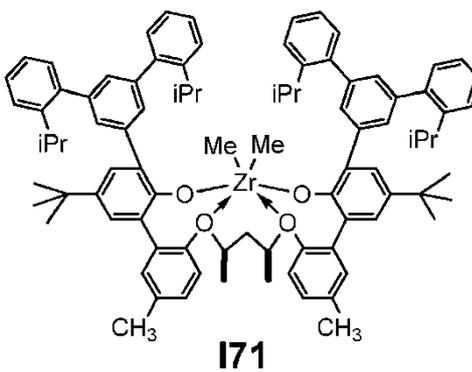
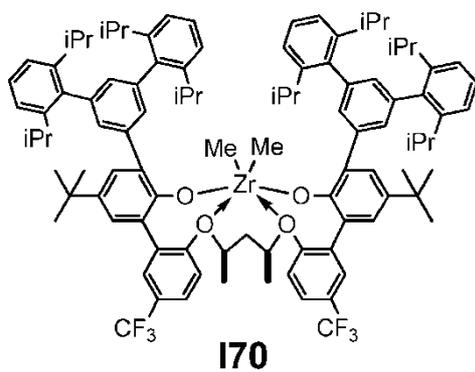
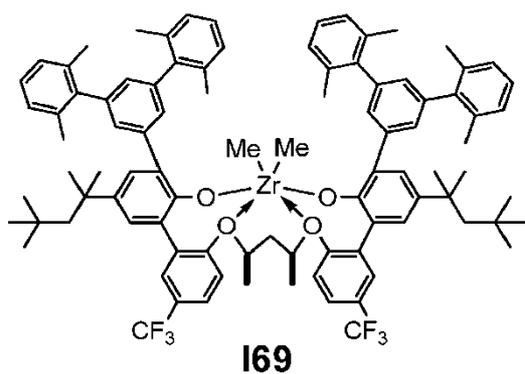
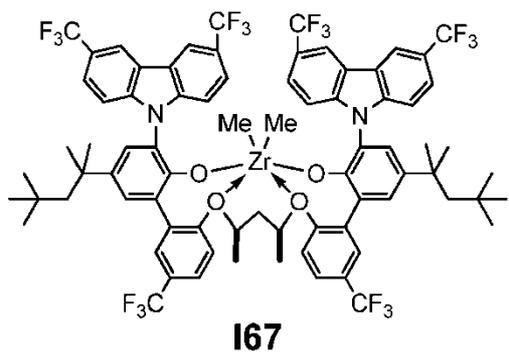


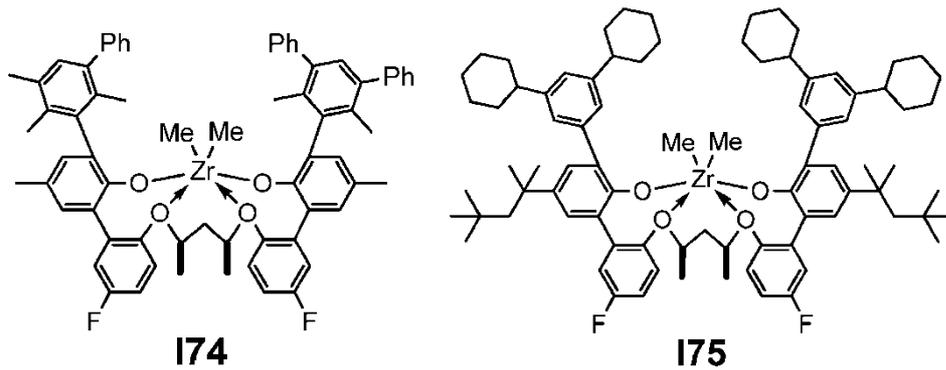
I38



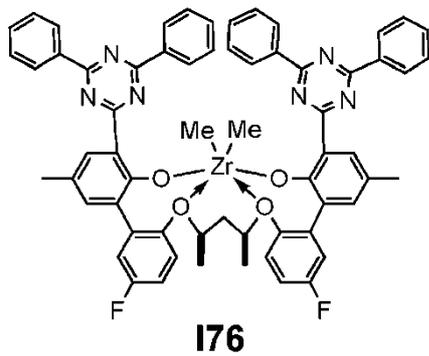








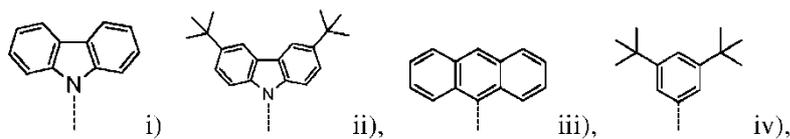
o



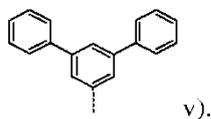
8. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, para la Fórmula I, n es 2; cada X, independientemente, es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); y R², R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹², R¹³ y R¹⁵ son cada uno hidrógeno.

9. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, para la Fórmula I, cada Z es un átomo de oxígeno.

10. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, para la Fórmula I, R¹ y R¹⁶ cada uno se selecciona independientemente de los siguientes i) a v):



o



11. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, para la Fórmula I, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ son cada uno, independientemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) no sustituido.

12. El procatalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, para la Fórmula I, R³ y R¹⁴ son cada uno, independientemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) no sustituido.

13. Un sistema catalítico que comprende el producto de reacción de los siguientes:

A) uno o más procatalizadores de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y

20 B) uno o más cocatalizadores.