

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 047**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2020 PCT/IB2020/053059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2020 WO20208473**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2020 E 20719726 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3953404**

54 Título: **Nuevos catalizadores de bis-fosfinimida para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

08.04.2019 CA 3039441

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

28.11.2023

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)

Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

FAN, CHENG

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 955 047 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

Nuevos catalizadores de bis-fosfinimida para la polimerización de olefinas

5 **Campo técnico**

Un nuevo catalizador de polimerización de metales de transición del grupo 4, uno que lleva dos ligandos de fosfinimida, al menos uno de los cuales está sustituido además por un resto fosfinimida, polimeriza etileno con una alfa-olefina para producir copolímeros de etileno que tienen un alto peso molecular.

10 **Antecedentes de la técnica**

El uso de ligandos de fosfinimida sustituidos con heteroátomos para soportar catalizadores de metales de transición del grupo 4 se ha explorado previamente. En la Patente de Estados Unidos n.º 6.234.950, se demostró que cuando un ligando de fosfinimida se sustituía por tres grupos dimetil amido (es decir, $-N=P(NMe_2)_3$) y se usaba en combinación con un ligando de ciclopentadienilo en la esfera de coordinación del titanio, se producía un catalizador útil de polimerización de olefinas. Cuando se activaba adecuadamente, la especie $CpTi(N=P(NMe_2)_3)Me_2$ copolimerizaba etileno con 1-octeno a 160 °C a una actividad, k_p , de hasta 648 l/mmol.min en la fase de solución (donde la actividad

de polimerización se define como: $k_p = \left(\frac{Q}{100-Q}\right) \left(\frac{1}{[Ti]}\right) \left(\frac{1}{HUT}\right)$, donde Q es la conversión de etileno (%), [Ti] es la concentración de catalizador en el reactor (en mmol/l) y HUT es el tiempo de permanencia del catalizador en el reactor.

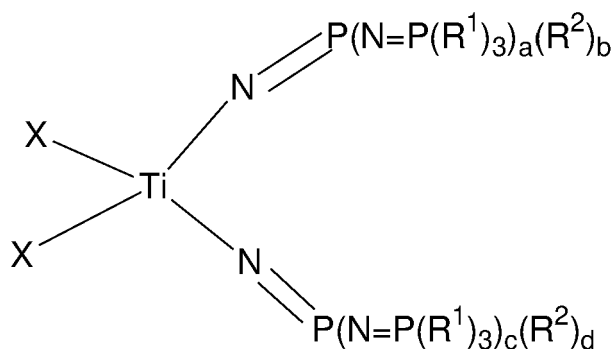
También se conocen en la técnica catalizadores de metales de transición que llevan dos ligandos de fosfinimida. La patente de EE. UU. n.º 6.649.558 divulga el uso de $Ti(N=P(tert-Bu)_3)_2Me_2$ en la polimerización en fase de solución de etileno a 160 °C. Cuando se activa con borato de tritilo, el catalizador polimerizó etileno a altas velocidades (una k_p de hasta 9444 l/mmol.min).

Finalmente, también se ha divulgado que un ligando de fosfinimida que soporta, junto con un ligando ciclopentadienilo, un catalizador de polimerización del grupo 4, puede ser sustituido por un resto fosfinimida, como se muestra en Organometallics, 2001, 20, 2303.

30 **Sumario de la invención**

Se informa ahora de que cuando un metal de transición del grupo 4 se liga con dos ligandos de fosfinimida, al menos uno de los cuales lleva restos fosfinimida adicionales, se puede mejorar el rendimiento del peso molecular de este grupo de catalizadores.

Una realización de la divulgación es un catalizador de prepolimerización de fosfinimida que tiene la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3.

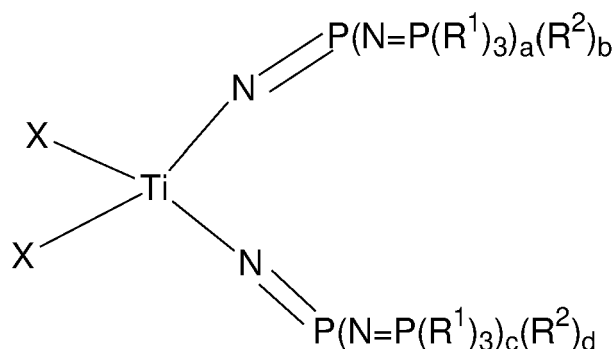
En una realización de la divulgación, R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno.

En una realización de la divulgación, R¹ es un grupo *tert*-butilo.

En una realización de la divulgación, R² es un grupo *tert*-butilo.

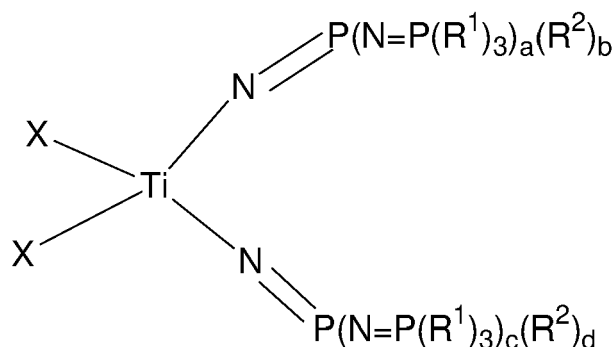
En una realización de la divulgación, cada X es meturo.

Una realización de la divulgación es un sistema de catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de prepolimerización de fosfinimida que tiene la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R^1 se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; $a + b = 3$; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; $c + d = 3$; y ii) un activador de catalizador.

Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización que comprende polimerizar etileno opcionalmente con una o más alfa olefinas C_{3-12} en presencia de un sistema de catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de prepolimerización de fosfinimida que tiene la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R^1 se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; $a + b = 3$; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; $c + d = 3$; y ii) un activador de catalizador seleccionado del grupo que consiste en un activador iónico, un alquilaluminoxano y mezclas de los mismos.

En una realización de la divulgación, un proceso de polimerización es un proceso de polimerización en fase de solución llevado a cabo en un disolvente.

En una realización de la divulgación, un proceso de polimerización comprende polimerizar etileno con una o más alfa olefinas C_{3-12} .

En una realización de la divulgación, un proceso de polimerización comprende polimerizar etileno con 1-octeno.

Descripción de las realizaciones

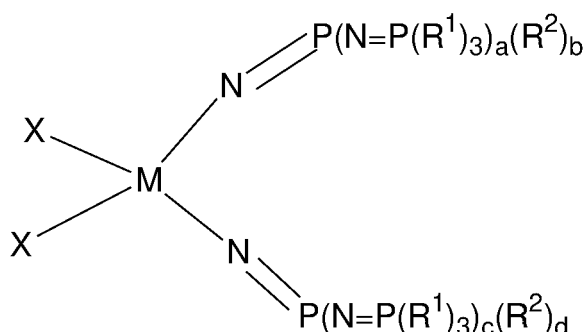
El catalizador o complejo de fosfinimida descrito en el presente documento, habitualmente requiere la activación por una o más especies cocatalizadoras o activadoras para proporcionar el polímero a partir de olefinas. Por tanto, un complejo de fosfinimida no activado puede describirse como un "catalizador de prepolimerización".

Un catalizador de fosfinimida es un compuesto (normalmente un compuesto organometálico) basado en un metal del grupo 3, 4 o 5 y que se caracteriza por tener al menos un ligando de fosfinimida. Todos los compuestos/complejos que tienen un ligando de fosfinimida y que muestran actividad catalítica para la (co)polimerización de etileno pueden denominarse "catalizadores de fosfinimida".

El catalizador de fosfinimida empleado en la presente divulgación es uno que tiene dos ligandos de fosfinimida, al menos uno de los cuales está además sustituido por un resto fosfinimida.

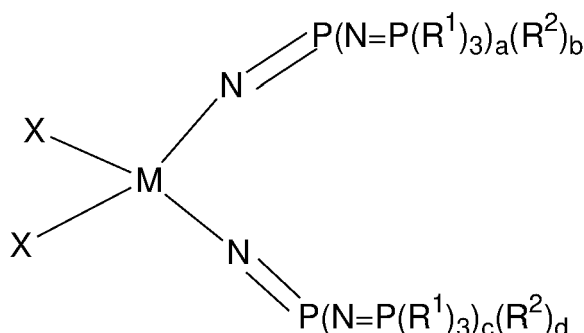
El catalizador de prepolimerización de fosfinimida se puede usar en combinación con otros componentes del catalizador tales como, entre otros, uno o más de un soporte, uno o más de un activador de catalizador y uno o más de un modificador de catalizador.

El catalizador de prepolimerización de fosfinimida usado en una realización de la divulgación se define por la siguiente estructura:



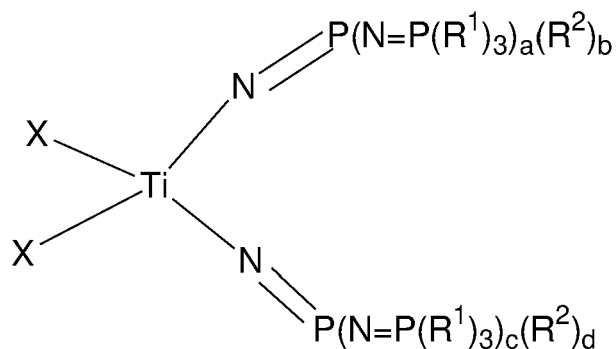
en donde M es Ti, Zr o Hf; P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3.

El catalizador de prepolimerización de fosfinimida usado en una realización de la divulgación se define por la siguiente estructura:



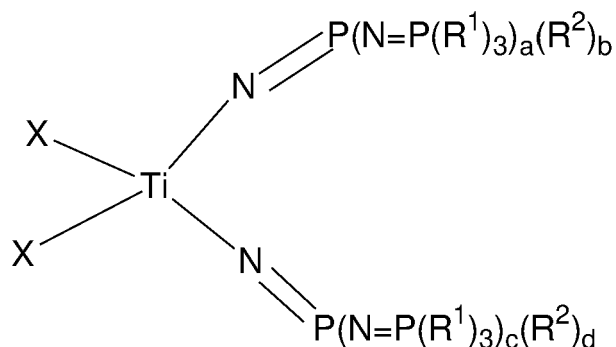
en donde M es Ti, Zr o Hf; P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno; un grupo hidrocarbilo C₁₋₃₀ que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; un grupo alcoxi C₁₋₈; un grupo arilo C₆₋₁₀; un grupo ariloxi C₆₋₁₀; un grupo amido de fórmula -N(R^A)₂, en donde los grupos R^A se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₃₀, un grupo arilo C₆₋₁₀; un grupo sililo de fórmula -Si(R^S)₃, en donde los grupos R^S se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi C₁₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀; o un grupo germanilo de fórmula -Ge(R^G)₃, en donde los grupos R^G se seleccionan independientemente de, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, un radical arilo C₆₋₁₀, un radical ariloxi C₆₋₁₀; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₃₀ que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3.

El catalizador de prepolimerización de fosfinimida usado en una realización de la divulgación se define por la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3.

El catalizador de prepolimerización de fosfinimida usado en una realización de la divulgación se define por la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno; un grupo hidrocarbilo C₁₋₃₀ que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; un grupo alcoxi C₁₋₈; un grupo arilo C₆₋₁₀; un grupo ariloxi C₆₋₁₀; un grupo amido de fórmula -N(R^A)₂, en donde los grupos R^A se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₃₀, un grupo arilo C₆₋₁₀; un grupo sililo de fórmula -Si(R^S)₃, en donde los grupos R^S se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi C₁₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀; o un grupo germanilo de fórmula -Ge(R^G)₃, en donde los grupos R^G se seleccionan independientemente de, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, un radical arilo C₆₋₁₀, un radical ariloxi C₆₋₁₀; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₃₀ que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3.

Como se usa en el presente documento, los términos "hidrocarbilo", "radical hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se refieren a radicales lineales o ramificados, alifáticos, olefinicos, acetilénicos y arílicos (aromáticos) que comprenden hidrógeno y carbono y son deficientes en un hidrógeno. La expresión "grupo hidrocarbilo cíclico" connota grupos hidrocarbilo que comprenden restos cíclicos y que pueden tener uno o más de un anillo aromático cíclico y/o uno o más de un anillo no aromático. La expresión "grupo hidrocarbilo acíclico" connota grupos hidrocarbilo que no tienen restos cíclicos tales como estructuras de anillos aromáticos o no aromáticos presentes dentro de ellos.

Como se usa en el presente documento, el término "heteroátomo" incluye cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno que puede estar unido a carbono. La expresión "que contiene heteroátomos" o "grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomos" significa que uno o más átomos que no son de carbono pueden estar presentes en los grupos hidrocarbilo. Algunos ejemplos no limitantes de átomos que no son de carbono que pueden estar presentes en un heteroátomo que contiene un grupo hidrocarbilo son N, O, S, P y Si así como haluros tales como, por ejemplo, Br y metales como Sn. Algunos ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos incluyen, por ejemplo, iminas, restos amina, restos óxido, restos fosfina, éteres, cetonas, heterocíclicos, oxazolinas, tioéteres y similares.

En una realización de la divulgación, un grupo hidrocarbilo que contiene un heteroátomo es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 3 átomos seleccionados del grupo que consiste en boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre.

Las expresiones "hidrocarbilo que contiene heteroátomo cíclico" o "heterocíclico" se refieren a sistemas de anillos que tienen un esqueleto de carbono que además comprende al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en, por ejemplo, boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre.

5 En una realización de la divulgación, un grupo hidrocarbilo cíclico que contiene heteroátomos es un grupo hidrocarbilo cíclico que contiene de 1 a 3 átomos seleccionados del grupo que consiste en boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre.

10 Como se usa en el presente documento, un "radical alquilo" o "grupo alquilo" incluye los radicales parafínicos lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un radical hidrógeno; ejemplos no limitantes incluyen radicales metilo ($-\text{CH}_3$) y etilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$). La expresión "radical alqueno" o "grupo alqueno" se refiere a hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono deficiente en un radical hidrógeno. La expresión "radical alquino" o "grupo alquino" se refiere a hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos que contienen al menos un triple enlace carbono-carbono deficiente en un radical hidrógeno.

20 Como se usa en el presente documento, el término grupo "arilo" incluye radicales fenilo, naftilo, piridilo y otros radicales cuyas moléculas tienen una estructura de anillo aromático; ejemplos no limitantes incluyen naftileno, fenantreno y antraceno. Un grupo "alquilarilo" es un grupo alquilo que tiene un grupo arilo que cuelga del mismo; ejemplos no limitantes incluyen bencilo, fenetilo y tolimetilo. Un "arilalquilo" es un grupo arilo que tiene uno o más grupos alquilo que cuelgan del mismo; ejemplos no limitantes incluyen tolilo, xililo, mesitilo y cumilo.

25 Un grupo "alcoxi" es un grupo oxi que tiene un grupo alquilo que cuelga del mismo; e incluye, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo iso-propoxi, y similares.

Un grupo "ariloxi" es un grupo oxi que tiene un grupo arilo que cuelga del mismo; e incluye, por ejemplo, un grupo fenoxi y similares.

30 Como se usa en el presente documento, la expresión "sin sustituir" significa que los radicales hidrógeno están unidos al grupo molecular al grupo molecular al que se refiere el término sin sustituir. El término "sustituido" significa que el grupo al que se refiere este término posee uno o más restos que han remplazado uno o más radicales hidrógeno en cualquier posición dentro del grupo; ejemplos no limitantes de restos incluyen radicales halógeno (F, Cl, Br), un grupo alquilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo o un grupo germanilo, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C_1 a C_{10} , grupos alqueno C_2 a C_{10} y combinaciones de los mismos.

En una realización de la divulgación, M es titanio, Ti.

40 En una realización de la divulgación, R^1 es un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno.

En una realización de la divulgación, R^1 es un grupo alquilo.

45 En una realización de la divulgación, R^1 es un grupo arilo.

En una realización de la divulgación, R^1 es un grupo *terc*-butilo.

En una realización de la divulgación, R^1 es un grupo iso-propilo.

50 En una realización de la divulgación, R^1 es un grupo fenilo.

En una realización de la divulgación, R^1 es un átomo de hidrógeno.

55 En una realización de la divulgación, R^2 es un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno.

En una realización de la divulgación, R^2 es un grupo alquilo.

60 En una realización de la divulgación, R^2 es un grupo arilo.

En una realización de la divulgación, R^2 es un grupo fenilo.

En una realización de la divulgación, R^2 es un grupo *terc*-butilo.

65 En una realización de la divulgación, R^2 es un grupo isopropilo.

En una realización de la divulgación, R^2 es un átomo de hidrógeno.

En una realización de la divulgación, a es 1, b es 2, c es 0 y d es 3.

5 En una realización de la divulgación, a es 1, b es 2, c es 1 y d es 2.

En la presente divulgación, el término "activable", significa que el ligando X puede escindirse del centro metálico M mediante una reacción de protonólisis o extraerse del centro metálico M mediante compuestos activadores de catalizador ácido o electrófilo adecuados (también conocidos como compuestos "cocatalizadores") respectivamente, 10 cuyos ejemplos se describen a continuación. El ligando activable X también se puede transformar en otro ligando que se escinde o se extrae del centro metálico M (p. ej. un haluro se puede convertir en un grupo alquilo). Sin el deseo de limitarse a teoría particular alguna, las reacciones de protonólisis o abstracción generan un centro metálico "catiónico" activo que puede polimerizar olefinas.

15 En realizaciones de la presente divulgación, el ligando activable, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C_{1-10} ; un radical alcoxi C_{1-10} ; y un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , donde cada uno de los radicales hidrocarbilo, alcoxi, arilo u óxido de arilo puede estar sin sustituir o sustituido adicionalmente con uno o más halógenos u otro grupo; un alquilo C_{1-8} ; un alcoxi C_{1-8} , un arilo o ariloxi C_{6-10} ; un amido o un radical fosfuro, pero donde X no es un ciclopentadienilo. También pueden unirse dos 20 ligandos X entre sí y formar, por ejemplo, un ligando dieno sustituido o sin sustituir (es decir, 1,3-butadieno); o un grupo que contiene heteroátomo deslocalizado tal como un grupo acetato o acetamidinato. En una realización conveniente de la divulgación, cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de haluro, un radical alquilo C_{1-4} y un radical bencilo.

25 En una realización, los ligandos activables particularmente adecuados son monoaniónicos tales como un haluro (por ejemplo, cloruro) o un hidrocarbilo (por ejemplo, metilo, bencilo).

El activador de catalizador (o simplemente el "activador" para abreviar) utilizado para activar el catalizador de fosfinimida puede ser cualquier activador adecuado que incluya uno o más activadores seleccionados del grupo que 30 consiste en alquilaluminóxanos y activadores iónicos, opcionalmente junto con un agente alquilante.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los alquilaluminóxanos son compuestos complejos de aluminio de fórmula:

35 $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$, en donde cada R^3 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Opcionalmente, se puede añadir un fenol impedido al alquilaluminóxano para proporcionar una relación molar de Al^1 :fenol impedido de 2:1 a 5:1 cuando está presente el fenol impedido.

En una realización de la divulgación, R^3 del alquilaluminóxano, es un radical metilo y m es de 10 a 40.

40 Los alquilaluminóxanos se usan normalmente en exceso molar sustancial en comparación con la cantidad del metal de transición del grupo 4 en el compuesto/complejo de fosfinimida. Las relaciones molares de Al^1 :metal de transición del grupo 4 pueden ser de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 10.000:1, preferentemente, de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 500:1.

45 En una realización de la divulgación, el activador de catalizador comprende metilaluminóxano (MAO).

En una realización de la divulgación, el activador catalizador comprende metilaluminóxano modificado (MMAO).

50 Es bien sabido en la técnica, que el alquilaluminóxano puede desempeñar funciones dobles tanto como alquilante como activador. Por tanto, un activador de alquilaluminóxano a menudo se usa en combinación con ligandos activables tales como halógenos.

Como alternativa, el activador de catalizador de la presente divulgación puede ser una combinación de un agente alquilante (que también puede servir como secuestrante) con un activador capaz de ionizar el grupo 4 del catalizador 55 de metal de transición (es decir, un activador iónico). En este contexto, el activador puede elegirse de entre uno o más de alquilaluminóxano y/o un activador iónico, ya que un alquilaluminóxano puede servir como activador y como agente alquilante.

60 Cuando está presente, el agente alquilante puede seleccionarse del grupo que consiste en $(R^4)_p MgX^{2-p}$, en donde X^2 es un haluro y cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-10} y p es 1 o 2; R^4Li , en donde R^4 es como se ha definido anteriormente, $(R^4)_q ZnX^{2-q}$ en donde R^4 es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno y q es 1 o 2; and $(R^4)_s Al^2X^{2-s}$ en donde R^4 es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. Preferentemente, en los compuestos anteriores, R^4 es un radical alquilo C_{1-4} y X^2 es cloro. Los compuestos disponibles en el mercado incluyen trietilaluminio (TEAL), trimetilaluminio, 65 trisobutilaluminio, tributilaluminio, cloruro de dietilaluminio (DEAC), dibutil magnesio $((Bu)_2Mg)$ y butil etil magnesio $(BuEtMg)$ o $BuMgEt$). Los alquilaluminóxanos también se pueden usar como agentes alquilantes.

El activador iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en: (i) compuestos de la fórmula $[R^5]^+ [B(R^6)_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, R^5 es un catión aromático C_{5-7} cíclico o un catión de trifenilmetilo y cada R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están no sustituidos o sustituidos con de 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C_{1-4} que está no sustituido o sustituido por un átomo de flúor; y un radical sililo de la fórmula $--Si--(R^7)_3$; en donde cada R^7 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4} ; y (ii) compuestos de la fórmula $[(R^8)_t ZH]^+ [B(R^6)_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 o 3 y R^8 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-8} , un radical fenilo que está no sustituido o sustituido con hasta tres radicales alquilo C_{1-4} o un R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical de anilinio y R^6 es como se ha definido anteriormente; y (iii) compuestos de la fórmula $B(R^6)_3$ en donde R^6 es como se ha definido anteriormente.

En los compuestos anteriores, preferentemente R^6 es un radical pentafluorofenilo y R^5 es un catión trifenilmetilo, Z es un átomo de nitrógeno y R^8 es un radical alquilo C_{1-4} o R^8 , tomado junto con el átomo de nitrógeno, forma un radical anilinio que está sustituido con dos radicales alquilo C_{1-4} .

Algunos ejemplos de compuestos capaces de ionizar el catalizador de fosfinimida incluyen los siguientes compuestos: tetra(fenil)boro de trietilamonio, tetra(fenil)boro de tripropilamonio, tetra(fenil)boro de tri(n-butil)amonio, tetra(p-tolil)boro de trimetilamonio, tetra(o-tolil)boro de trimetilamonio, tetra(pentafluorofenil)boro de tributilamonio, tripropilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro, tetra(m,m-dimetilfenil)boro de tributilamonio, tetra(p-trifluorometilfenil)boro detributylamonio, tetra(pentafluorofenil)boro de tributilamonio, tri(n-butil)amonio tetra(o-tolil)boro, N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)n-butylboro, N,N-2,4,6-pentametilalanilinio tetra(fenil)boro, tetra(pentafluorofenil)boro de di-(isopropil)amonio, diciclohexilamonio tetra(fenil)boro, trifenilfosfonio tetra(fenil)boro, tetra(fenil)boro de tri(metilfenil)fosfonio, tetra(fenil)boro de tri(dimetilfenil)fosfonio, tetraquispentafluorofenil borato de tropilio, tetraquispentafluorofenil borato de trifenilmetilio, borato de benceno (diazonio) tetraquispentafluorofenilo, borato de tropilio feniltrispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio feniltrispentafluorofenilo, borato de benceno (diazonio) feniltrispentafluorofenilo, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de tropilio, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de trifenilmetilio, tetraquis(3,4,5-trifluorofenil) borato de benceno (diazonio), tetraquis(3,4,5-trifluorofenil) borato de tropilio, tetraquis(3,4,5-trifluorofenil) borato de benceno (diazonio), tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil) borato de tropilio, tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil) borato de trifenilmetilio, tetraquis(1,2,2-trifluorofenil) borato de benceno (diazonio), tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato de tropilio, tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato de trifenilmetilio, y tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato de benceno (diazonio).

Los activadores disponibles comercialmente que son capaces de ionizar el catalizador de fosfinimida incluyen: borato de N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenilo ($[Me_2NHPPh][B(C_6F_5)_4]$); borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo ($[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$); y trispentafluorofenilboro.

En una realización de la divulgación, los compuestos activadores iónicos pueden usarse en cantidades que proporcionan una relación molar del metal de transición del grupo 4 y el boro que será de 1:1 a 1:6.

Opcionalmente, se pueden usar mezclas de alquilaluminoxanos y activadores iónicos como activadores del catalizador de prepolymerización de fosfinimida.

Los catalizadores de prepolymerización de fosfinimida de la presente divulgación se pueden usar en cualquier proceso convencional de polimerización de olefinas, tal como polimerización en fase gaseosa, polimerización en fase de suspensión o polimerización en fase de solución. Se prefiere el uso de un sistema de catalizador "heterogeneizado" para su uso en polimerización en fase gaseosa y en fase de suspensión, mientras que para nosotros se prefiere un catalizador homogéneo en una polimerización en fase de solución. Se puede formar un sistema de catalizador heterogeneizado soportando un catalizador de prepolymerización, opcionalmente junto con un activador sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un soporte de sílice, como saben bien los expertos en la materia.

Los procesos de polimerización en solución para la polimerización o copolimerización de etileno son bien conocidos en la técnica (véanse, por ejemplo, las patentes de EE. UU. n.º 6.372.864 y 6.777.509). Estos procesos se llevan a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte, normalmente, un hidrocarburo C_{5-12} que puede estar sin sustituir o sustituido con un grupo alquilo C_{1-4} tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Un ejemplo de un disolvente adecuado que está disponible comercialmente es "Isopar E" (disolvente alifático C_{8-12} , Exxon Chemical Co.).

La temperatura de polimerización en un proceso en solución convencional es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 300 °C. En una realización de la divulgación, la temperatura de polimerización en un proceso en solución es de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 250 °C. La presión de polimerización en un proceso en solución puede ser un "proceso de presión media", lo que significa que la presión en el reactor es preferentemente inferior a aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kilopascales o kPa). En una realización de la divulgación, la presión de polimerización en un proceso en solución puede ser de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 40.000 kPa, o de aproximadamente 14.000 a aproximadamente 22.000 kPa (es decir, de

aproximadamente 2.000 psi a aproximadamente 3.000 psi).

Los monómeros adecuados para copolimerización con etileno incluyen mono y diolefinas C₃₋₂₀. Los comonómeros preferidos incluyen alfa olefinas C₃₋₁₂ que están sin sustituir o están sustituidas con hasta dos radicales alquilo C₁₋₆, monómeros aromáticos de vinilo C₈₋₁₂ que están no sustituidos o sustituidas con hasta dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo C₁₋₄, diolefinas C₄₋₁₂ de cadena lineal o cíclica que están sin sustituir o están sustituidas con un radical alquilo C₁₋₄. Ejemplos ilustrativos no limitantes de tales alfa-olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metilestireno, y las olefinas cíclicas de anillo restringido tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitropentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con alquilo, norbornenos sustituidos con alqueno y similares (por ejemplo, 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

En una realización, los polímeros de polietileno que se pueden preparar de conformidad con la presente divulgación son LLDPE que normalmente comprenden no menos del 60, preferentemente no menos del 75 % en peso de etileno y el resto son una o más alfa olefinas C₄₋₁₀, preferentemente seleccionadas del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. El polietileno preparado de conformidad con la presente divulgación puede ser LLDPE con una densidad de aproximadamente 0,910 a 0,935 g/cm³ o polietileno (lineal) de alta densidad con una densidad superior a 0,935 g/cm³. La presente divulgación también podría ser útil para preparar polietileno que tenga una densidad inferior a 0,910 g/cm³ - los denominados polietilenos de muy baja y ultra baja densidad.

En general, la alfa olefina puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 3 al 30 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 4 al 25 % en peso.

La presente divulgación también se puede usar para preparar co- y ter-polímeros de etileno, propileno y opcionalmente uno o más monómeros de dieno. En general, tales polímeros contendrán de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 % en peso de etileno, preferentemente de aproximadamente el 50 al 60 % en peso de etileno y correspondientemente del 50 al 25 % en peso de propileno. Una parte de los monómeros, normalmente el monómero de propileno, puede ser reemplazada por una diolefina conjugada. La diolefina puede estar presente en cantidades de hasta el 10 % en peso del polímero, aunque normalmente está presente en cantidades de aproximadamente el 3 al 5 % en peso. El polímero resultante puede tener una composición que comprende del 40 al 75 % en peso de etileno, del 50 al 15 % en peso de propileno y hasta el 10 % en peso de un monómero de dieno para proporcionar el 100 % en peso del polímero. Los ejemplos preferidos pero no limitantes de los dienos son dicitropentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, especialmente 5-etiliden-2-norborneno y 1,4-hexadieno.

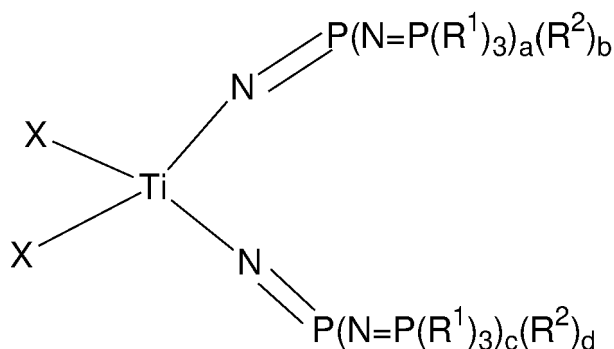
En la polimerización en solución, los monómeros se disuelven/dispersan en el disolvente antes de alimentarse al reactor (o para monómeros gaseosos, el monómero puede alimentarse al reactor para que se disuelva en la mezcla de reacción). Antes de mezclar, el disolvente y los monómeros generalmente se purifican para eliminar posibles venenos del catalizador tales como agua, oxígeno o impurezas metálicas. La purificación de la materia prima sigue prácticas estándar en la técnica, por ejemplo tamices moleculares, lechos de alúmina y catalizadores de retirada de oxígeno, se utilizan para la purificación de monómeros. El propio disolvente también (p. ej., metil pentano, ciclohexano, hexano o tolueno) se trata preferentemente de manera similar.

La materia prima se puede calentar o enfriar antes de alimentarse al reactor.

En general, los componentes del catalizador (el catalizador de prepolimerización de fosfinimida, un activador iónico y opcionalmente un alquilaluminóxano) pueden premezclarse en el disolvente para la reacción o alimentarse como corrientes separadas al reactor. En algunos casos, la premezcla puede ser deseable para proporcionar un tiempo de reacción para los componentes del catalizador antes de entrar en la reacción. Dicha técnica de "mezcla en línea" se describe en varias patentes a nombre de DuPont Canada Inc (por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 5.589.555, presentada el 31 de diciembre de 1996).

Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización que comprende polimerizar etileno opcionalmente con una o más alfa olefinas C₃₋₁₂ en presencia de un sistema de catalizador de polimerización que comprende:

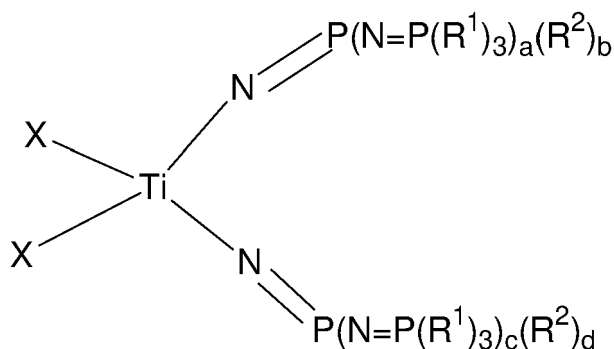
i) un catalizador de prepolimerización de fosfinimida que tiene la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3; y ii) un activador de catalizador.

- 10 Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización que comprende polimerizar etileno opcionalmente con una o más alfa olefinas C₃₋₁₂ en presencia de un sistema de catalizador de polimerización que comprende:

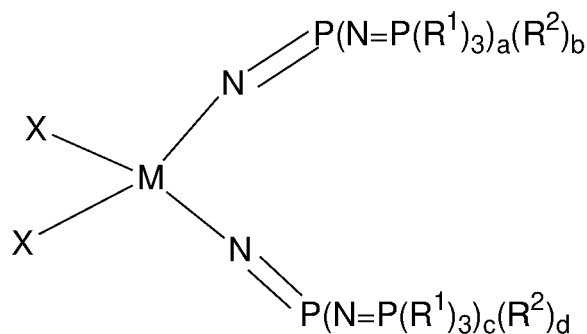
i) un catalizador de prepolimerización de fosfinimida que tiene la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno; un grupo hidrocarbilo C₁₋₃₀ que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; un grupo alcoxi C₁₋₈; un grupo arilo C₆₋₁₀; un grupo ariloxi C₆₋₁₀; un grupo amido de fórmula -N(R^A)₂, en donde los grupos R^A se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₃₀, un grupo arilo C₆₋₁₀; un grupo sililo de fórmula -Si(R^S)₃, en donde los grupos R^S se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi C₁₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀; o un grupo germanilo de fórmula -Ge(R^G)₃, en donde los grupos R^G se seleccionan independientemente de, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, un radical arilo C₆₋₁₀, un radical ariloxi C₆₋₁₀; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₃₀ que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3; y ii) un activador de catalizador.

- 30 Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización que comprende polimerizar etileno opcionalmente con una o más alfa olefinas C₃₋₁₂ en presencia de un sistema de catalizador de polimerización que comprende:

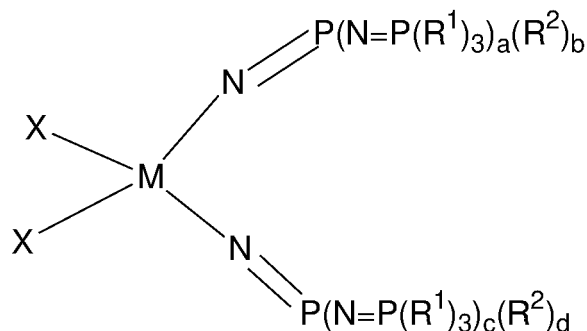
i) un catalizador de prepolimerización de fosfinimida usado en una realización de la divulgación se define por la siguiente estructura:



en donde M es Ti, Zr o Hf; P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3; y ii) un activador de catalizador.

Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización que comprende polimerizar etileno opcionalmente con una o más alfa olefinas C₃₋₁₂ en presencia de un sistema de catalizador de polimerización que comprende:

i) un catalizador de prepolimerización de fosfinimida usado en una realización de la divulgación se define por la siguiente estructura:



en donde M es Ti, Zr o Hf; P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno; un grupo hidrocarbilo C₁₋₃₀ que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; un grupo alcoxi C₁₋₈; un grupo arilo C₆₋₁₀; un grupo ariloxi C₆₋₁₀; un grupo amido de fórmula -N(R^a)₂, en donde los grupos R^a se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₃₀, un grupo arilo C₆₋₁₀; un grupo sililo de fórmula -Si(R^s)₃, en donde los grupos R^s se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi C₁₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀; o un grupo germanilo de fórmula -Ge(R^g)₃, en donde los grupos R^g se seleccionan independientemente de, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, un radical arilo C₆₋₁₀, un radical ariloxi C₆₋₁₀; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₃₀ que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3; y ii) un activador de catalizador.

En una realización de la divulgación, el proceso de polimerización es un proceso de polimerización en fase de solución llevado a cabo en un disolvente.

En una realización de la divulgación, el proceso de polimerización comprende polimerizar etileno con una o más alfa olefinas C₃₋₁₂.

En una realización de la divulgación, el proceso de polimerización comprende polimerizar etileno con 1-octeno.

Ejemplos

Métodos Experimentales Generales

Todas las reacciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno utilizando técnicas convencionales de Schlenk o en una caja de manipulación con guantes con atmósfera inerte. Los disolventes de reacción se purificaron usando el sistema descrito por Grubbs *et al.* (véase: Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen R. K.; Timmers, F. J.

Organometallics 1996, 15, 1518-1520) y luego se almacenaron sobre tamices moleculares activados en una caja de manipulación con guantes con atmósfera inerte. Una solución de bromuro de metilmagnesio, di-*terc*-butilclorofosfina, isopropildiclorofosfina, complejo de sulfuro de dimetil bromuro de cobre (I), trimetilsilil azida, tetrabencilhafnio (IV), tetrabencilzirconio (IV), CpTiCl₃, CuI y KOH se adquirieron de Aldrich y se usaron tal cual. Se compraron tamices moleculares 13X de Grace y se activaron a 260 °C durante la noche. LiBr se secó a 150 °C durante la noche al vacío. 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol (BHEB) y azidotrimetilsilano se adquirieron de Aldrich y se usaron tal como se recibieron. MMAO-7 (solución al 7 % en peso en Isopar-E) se adquirió de Akzo Nobel y se usó tal como se recibió. Tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio se adquirió de Albemarle Corp. y se usó tal como se recibió. Los disolventes de RMN deuterados, tolueno-*d*₈ y diclorometano-*d*₂, se adquirieron de Aldrich y se almacenaron sobre tamices moleculares 13X antes de su uso. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz (¹H: 400,1 MHz, ³¹P: 162 MHz).

La información sobre el peso molecular (*M_w*, *M_n* y *M_z* en g/mol) y la distribución del peso molecular (*M_w*/*M_n*), y la distribución del peso molecular promedio *z* (*M_z*/*M_w*) se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando un instrumento comercializado con la marca comercial "Waters 150c", con 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil a 140 °C. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en este disolvente y se aplicaron sin filtración. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno con una desviación típica relativa del 2,9 % para el peso molecular promedio en número ("*M_n*") y del 5,0 % para el peso molecular promedio en peso ("*M_w*"). Se prepararon soluciones de muestra de polímero (1 a 2 mg/ml) calentando el polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y girando sobre una rueda durante 4 horas a 150 °C en un horno. El antioxidante 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) se añadió a la mezcla con el fin de estabilizar el polímero frente a la degradación oxidativa. La concentración de BHT fue de 250 ppm. Las soluciones de muestra se cromatografiaron a 140 °C en una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 equipada con cuatro columnas Shodex (HT803, HT804, HT805 y HT806) usando TCB como fase móvil con un caudal de 1,0 ml/minuto, con un índice de refracción diferencial (DRI) como el detector de concentración. Se añadió BHT a la fase móvil a una concentración de 250 ppm para proteger las columnas de la degradación oxidativa. El volumen de inyección de la muestra fue de 200 µl. Los datos brutos se procesaron con el software CIRRUS® GPC. Las columnas se calibraron con patrones de poliestireno de distribución estrecha. Los pesos moleculares de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la ecuación de Mark-Houwink, como se describe en el método de ensayo estándar ASTM D6474.

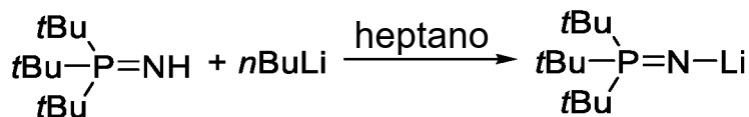
La frecuencia de ramificación de las muestras de copolímero (es decir, la ramificación de cadena corta, SCB por 1000 átomos de carbono de la cadena principal) y el contenido de comonómero C₈ (en % en peso) se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) según el método de la norma ASTM D6645-01. Se utilizó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR equipado con el software OMNIC® versión 7.2a para las mediciones.

La determinación de la frecuencia de ramificación en función del peso molecular (y, por tanto, la distribución de comonómero) se realizó usando cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC) y FT-IR del eluyente. Se usaron para la calibración estándares de polietileno con un contenido de ramificación conocido, poliestireno e hidrocarburos con un peso molecular conocido.

Ejemplo 1

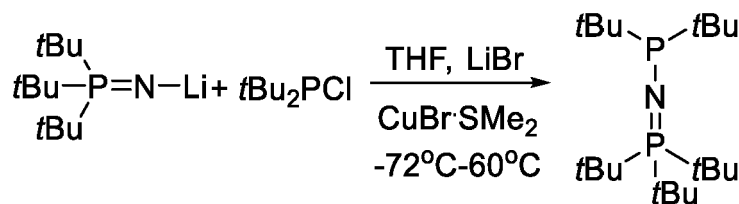
Las etapas sintéticas generales y los métodos empleados para crear el precatalizador de fosfinimida del Ejemplo 1, dimetil bis[(di-*terc*-butil(fosfinimida)fosfinimida]titanio se proporcionan a continuación.

Síntesis de tri-*terc*-butilfosfinimida de litio:



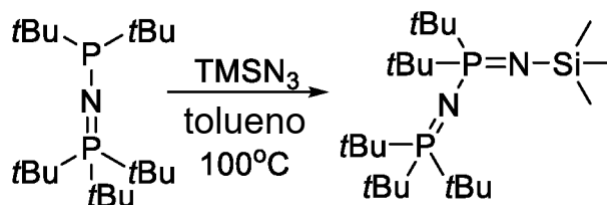
Se disolvió tri-*terc*-butilfosfinimida (40,5 g, 186,34 mmol) en una cantidad mínima de heptano a temperatura ambiente y luego se añadió gota a gota *n*BuLi (120 ml, 192 mmol). La mezcla se agitó durante la noche y el precipitado se filtró y se lavó con heptano (3x20 ml). Después de secarlo al vacío, el sólido blanco se recogió y almacenó en un congelador a -35 °C. Rendimiento: 32,3 g, 78 %. ³¹P{¹H} (THF-*d*₈): δ 31,0. RMN de ¹H (THF-*d*₈): δ 1,31 (d).

Síntesis de (tri-*terc*-butilfosfinimino)(di-*terc*-butil)fosfina:



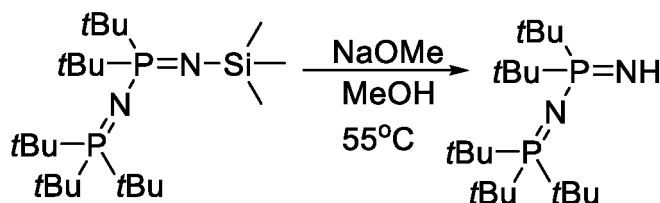
Una mezcla de $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ (0,5 g, 2,43 mmol), LiBr (1 g, 11,51 mmol) y tri-*terc*-butilfosfinimida de litio (10,5 g, 40,74 mmol) se suspendió en THF (100 ml) y se enfrió a -72°C con un baño de hielo seco/etanol. Una solución de ClP^tBu_2 (8,5 g, 47,05 mmol) en heptano (10 ml) se añadió gota a gota. La reacción se agitó durante la noche, se calentó lentamente a temperatura ambiente y luego se calentó a 60°C durante diez días. Todos los volátiles se eliminaron al vacío y el sólido se extrajo con tolueno caliente (90°C) (3 x 100 ml). Después de filtrarlo a través de Celite, se eliminó todo el tolueno y el producto se recrystalizó en una cantidad mínima de solución de heptano caliente (100°C) durante la noche. Rendimiento: 9 g, 53 %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tolueno- d_6): δ 90,6 (d), 39,3 (d). RMN de ^1H (tolueno- d_6): δ 1,36 (d, 18H), 1,32 (d, 27H).

Síntesis de trimetilsilil-(tri-*terc*-butilfosfinimino)(di-*terc*-butil)fosfinimina:



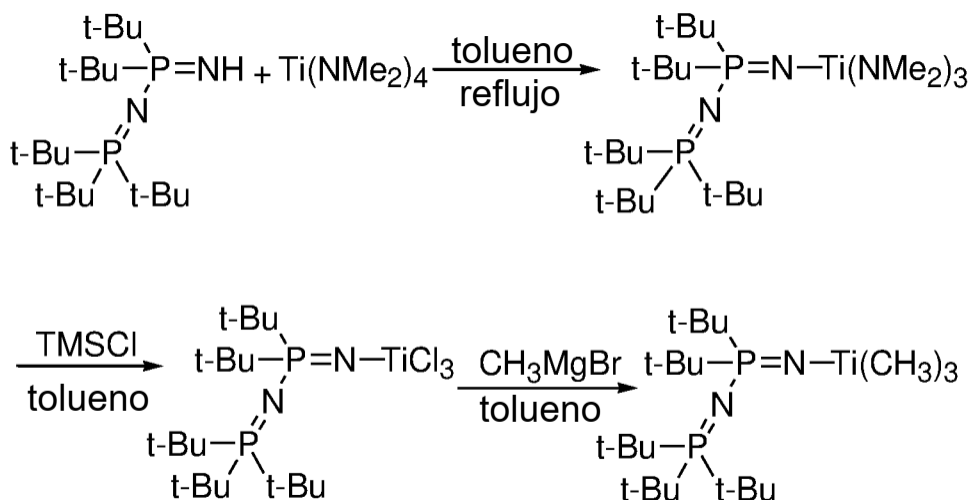
Se mezclaron (tri-*terc*-butilfosfinimino)(di-*terc*-butil)fosfina (2 g, 5,53 mmol) y trimetilsilil azida (0,87 g, 1 ml, 8,29 mmol) en tolueno (30 ml) y se calentaron hasta 60°C . La segunda porción de trimetilsilil azida (0,87 g, 1 ml, 8,29 mmol) se añadió después de una hora a 60°C . A continuación, la reacción se calentó a 100°C durante la noche, todos los volátiles se eliminaron al vacío para dar un sólido blanco. Rendimiento: 2,48 g, 100 %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 40,4 (d), 18,9 (d). RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 1,37 (d, 18H), 1,27 (d, 27H), 0,38 (s, 9H).

Síntesis de (tri-*terc*-butilfosfinimino)(di-*terc*-butil)fosfinimina:



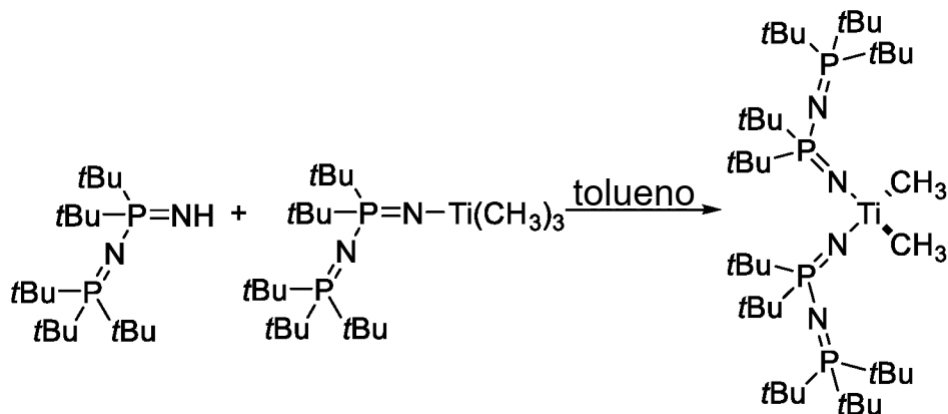
Se disolvió sodio metálico (aprox. 0,2 g) en metanol desgasificado (200 ml). Luego se añadió esta solución a un matraz que contenía trimetilsilil-(tri-*terc*-butilfosfinimino)(di-*terc*-butil)fosfinimina (8,5 g, 18,94 mmol). La mezcla se calentó a 55°C durante la noche. Todos los volátiles se eliminaron al vacío. El producto se extrajo con tolueno (3x50 ml) y se filtró a través de una capa de Celite. Se obtuvo un sólido blanco después de eliminar todo el disolvente. Rendimiento: 6,85 g, 96 %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 45,6(d), 42,4(d). RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 1,50 (d, 27H), 1,29 (d, 18H).

Síntesis de trimetil[(tri-*tert*-butilfosfinimino)(di-*tert*-butil)fosfinimida]titanio:



Se mezclaron (tri-*tert*-butilfosfinimino)(di-*tert*-butil)fosfinimina (2,35 g, 6,24 mmol) y tetraquis(dimetilamido)titanio (1,40 g, 6,24 mmol) en tolueno (50 ml) y se calentaron a reflujo durante la noche. Todos los volátiles se eliminaron al vacío, el producto se volvió a disolver en tolueno (50 ml). Se añadió TMSCl (2,10 g, 19,33 mmol). La mezcla resultante se agitó durante la noche y después se filtró al vacío. A continuación, el sólido blanco se volvió a disolver en tolueno (50 ml) de nuevo. Se añadió CH₃MgBr (15 ml, 45 mmol, 3 M en éter dietílico). Después de que la mezcla se agitara durante la noche, se eliminaron todos los volátiles. El producto se extrajo con tolueno (3x30 ml) y se filtró a través de una capa de Celite. Después de recrystalizarse en una mezcla de tolueno/heptano, se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento: 1,50 g, 51 %. ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 45,2 (d), 12,4 (d). RMN ¹H (CD₂Cl₂): δ 1,47 (d, 18H), 1,26 (d, 27H), 1,02 (s, 9H).

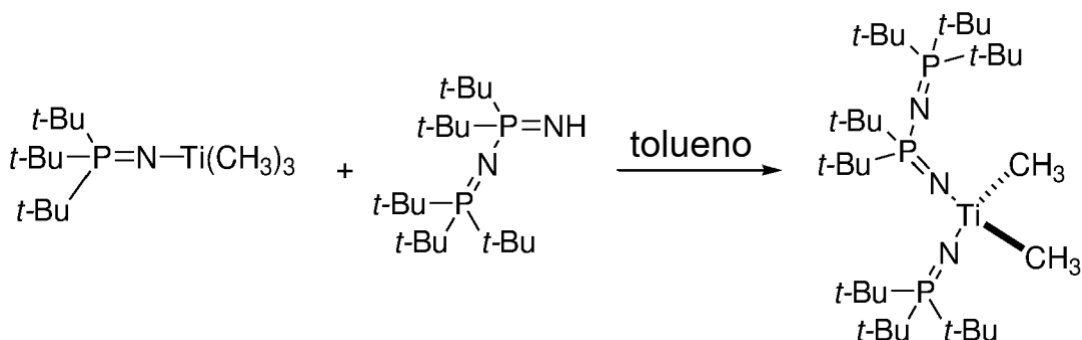
Síntesis de dimetil bis[(tri-*tert*-butilfosfinimino)(di-*tert*-butil)fosfinimida]titanio:



A una solución de trimetil[(tri-*tert*-butilfosfinimino)(di-*tert*-butil)fosfinimida]titanio (1,50 g, 3,20 mmol) en tolueno (25 ml), se le añadió gota a gota (tri-*tert*-butilfosfinimino)(di-*tert*-butil)fosfinimina (1,20 g, 3,19 mmol) en tolueno (15 ml) durante media hora. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, todos los volátiles se eliminaron al vacío. El producto se cristalizó en una mezcla de solución de tolueno/pentano a -35 °C. Rendimiento: 1,40 g, 53 %. ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 40,4 (d), 8,4(d). RMN ¹H (CD₂Cl₂): δ 2,09 (d, 36H), 1,40 (d, 54H), 0,67 (s, 6H).

Ejemplo 2

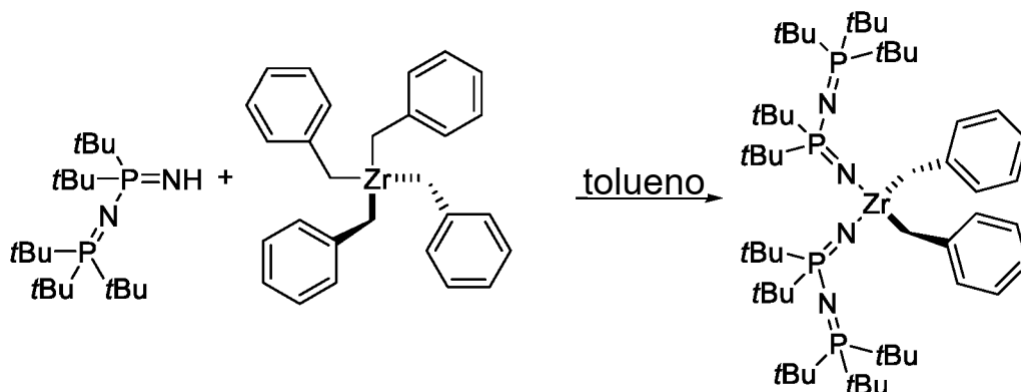
Síntesis de dimetil $\{(\text{tri-}i\text{-terc-butilfosfinimida})[(\text{tri-}i\text{-terc-butilfosfinimino})(\text{di-}i\text{-terc-butilfosfinimida})]\text{titanio}$:



A una solución de trimetil(tri-*terc*-butilfosfinimida)titanio (2,93 mmol) en tolueno (50 ml), se le añadió gota a gota (tri-*terc*-butilfosfinimino)(di-*terc*-butil)fosfinimina (1,10 g, 2,92 mmol) en tolueno (15 ml) durante media hora. La mezcla se agitó entonces durante 1 hora a temperatura ambiente. A continuación, todos los volátiles se eliminaron al vacío. El alquitrán amarillo se disolvió en pentano (50 ml) y se evaporó para dar el producto como un polvo blanquecino. Rendimiento: 1,65 g, 83 %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tolueno- d_6): δ 42,2 (d), 24,1(d), 9,6(s). RMN de ^1H (tolueno- d_6): δ 1,54 (d, 18H), 1,40 (d, 54H), 0,66 (s, 6H).

Ejemplo 3

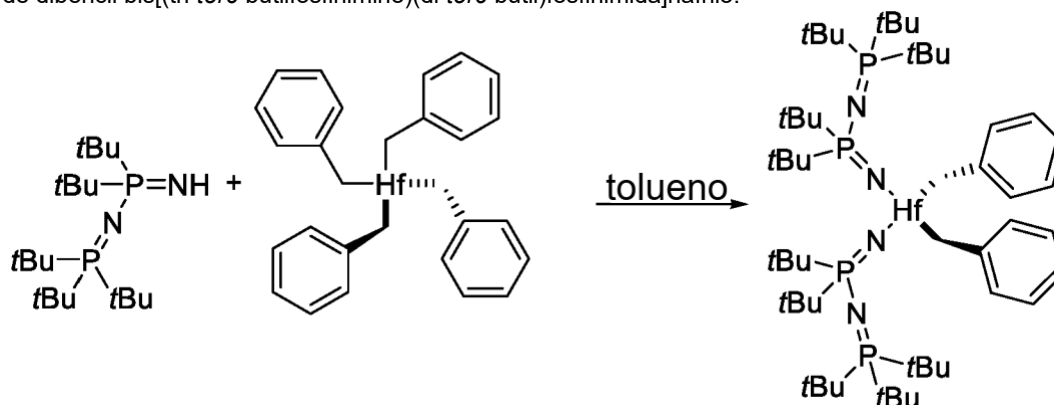
Síntesis de dibencil bis $\{(\text{tri-}i\text{-terc-butilfosfinimino})(\text{di-}i\text{-terc-butilfosfinimida})\}$ zirconio:



A una solución de tetrabencilcirconio (IV) (0,91 g, 2 mmol) en tolueno (25 ml), se le añadió gota a gota (tri-*terc*-butilfosfinimino)(di-*terc*-butil)fosfinimina (1,51 g, 4 mmol) en tolueno (25 ml) durante media hora. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, todos los volátiles se eliminaron al vacío. El producto se cristalizó en una mezcla de solución de tolueno/pentano a -35°C . Rendimiento: 0,873 g, 43 %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tolueno- d_6): δ 39,98 (d), 16,0 (d). RMN de ^1H (tolueno- d_6): δ 7,19 (m, 8H), 6,85 (m, 2H), 2,46 (s, 4H), 1,45 (d, 36H), 1,32 (d, 54H).

Ejemplo 4

Síntesis de dibencil bis[(tri-*tert*-butilfosfinimino)(di-*tert*-butil)fosfinimida]hafnio:



A una solución de tetrabencilhafnio (IV) (1,09 g, 2 mmol) en tolueno (25 ml), se añadió gota a gota di-*tert*-butil(fosfinimino)fosfinimina (1,51 g, 4 mmol) en tolueno (25 ml) durante media hora. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, todos los volátiles se eliminaron al vacío. El producto se cristalizó en una mezcla de solución de tolueno/pentano a -35 °C. Rendimiento: 0,87 g, 39 %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tolueno- d_8): δ 39,5 (d), 25,3 (d). RMN de ^1H (tolueno- d_8): δ 7,20 (m, 8H), 6,84 (m, 2H), 2,25 (s, 4H), 1,45 (d, 37H), 1,32 (d, 54H)

Polimerización en solución

Las polimerizaciones en solución continuas se llevaron a cabo en una unidad de polimerización continua (CPU) utilizando ciclohexano como disolvente. La CPU contenía un reactor agitado de 71,5 ml y se hizo funcionar a una temperatura de 140 °C o 160 °C para los experimentos de polimerización. Se hizo funcionar un reactor de mezcla aguas arriba que tenía un volumen de 20 ml a 5 °C menos que el reactor de polimerización. El reactor de mezcla se utilizó para precalentar el etileno, 1-octeno y algunas de las corrientes de disolventes. Se añadieron las alimentaciones de catalizador (soluciones en xileno o ciclohexano de catalizador de prepolimerización de fosfinimida y $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ como activador de catalizador) y disolvente adicional directamente al reactor de polimerización en un proceso continuo. Se mantuvo un flujo continuo total de 27 ml/min en el reactor de polimerización.

Los copolímeros se prepararon con una relación en peso de 1 octeno/etileno de 0,5, 0,3 o 0,15. El etileno se alimentó a una concentración de etileno del 10 % en peso en el reactor de polimerización. El sistema de la CPU funcionó a una presión de 10,5 MPa. Las corrientes de disolvente, monómero y comonómero se purificaron mediante los sistemas de CPU antes de entrar en el reactor. La actividad de polimerización, k_p (expresada en $\text{mM}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), se define como:

$$k_p = \left(\frac{Q}{100 - Q} \right) \left(\frac{1}{[\text{M}]} \right) \left(\frac{1}{\text{HUT}} \right)$$

donde Q es la conversión de etileno (%) (medida usando un cromatógrafo de gases en línea (GC)), [M] es la concentración de catalizador en el reactor (mM) y HUT es el tiempo de permanencia en el reactor (2,6 min).

Las muestras de copolímero se recogieron a una conversión de etileno (Q) del 90 ± 1 %, se secaron en un horno de vacío, se molieron y luego se analizaron usando FTIR (para frecuencia de ramificación de cadena corta) y GPC-RI (para peso molecular y distribución). Las condiciones de polimerización se enumeran en las Tablas 1 y 3 y las propiedades del copolímero se enumeran en las Tablas 2 y 4.

Se llevó a cabo una homopolimerización de etileno inventiva con el catalizador del Ejemplo 1 en la Serie de polimerización n.º 4, mientras que las copolimerizaciones de la invención de etileno con 1-octeno con el catalizador del Ejemplo 1 se llevaron a cabo en las Series de polimerización n.º 1, 2 y 3 en proporciones decrecientes de comonómero.

Las copolimerizaciones inventivas de etileno con 1-octeno (y la homopolimerización con etileno) con el catalizador del Ejemplo 2 se llevaron a cabo en las Series de polimerización n.º 5, 6, 7 y 8 en proporciones decrecientes de comonómero.

Se llevaron a cabo copolimerizaciones comparativas de etileno con 1-octeno utilizando el catalizador ((*t*-Bu) $_3\text{PN}$) $_2\text{TiMe}_2$, que se divulgó por primera vez en la Patente de EE.UU. n.º 6.649.558, en las Series de polimerización n.º 9, 10 y 11 en proporciones decrecientes de comonómero.

TABLA 1

Condiciones de polimerización								
n.º de Serie de polimerización	n.º de Ejemplo de catalizador	[Metal] (μM)	B (de Borato) / Ti	Temp. reactor ($^{\circ}\text{C}$)	Flujo de C2 (g/min)	C8/C2	Conversión de C2, Q (%)	k_p ($\text{mM}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	1	18,52	22,22	140	2,1	0,50	89,65	180
2	1	18,52	22,22	140	2,1	0,30	89,76	182
3	1	22,22	26,67	140	2,1	0,15	90,27	161
4	1	27,41	32,89	140	2,1	0	90,44	133
5	2	5,19	6,22	140	2,1	0,50	89,99	667
6	2	5,19	6,22	140	2,1	0,30	90,1	675
7	2	5,19	6,22	140	2,1	0,15	90,1	779
8	2	5,19	6,22	160	2,7	0	90,53	709
9	Comp.	0,63	0,75	140	2,1	0,50	89,26	5077
10	Comp.	0,63	0,75	140	2,1	0,30	89,40	5190
11	Comp.	0,63	0,75	140	2,1	0,15	90,72	6016

Nota: C2 = etileno; C8 = 1 octeno

TABLA 2

Propiedades del copolímero						
n.º de Serie de polimerización	n.º de Ejemplo de catalizador	Contenido de 1-octeno por FTIR (porcentaje en peso, % en peso)	Ramificación de cadena corta por FTIR por cada 1000 átomos de carbono (SCB / 1000 C)	Mw	Mn	Mw/Mn
1	1	6,7	8,8	160848	86953	1,85
2	1	5,6	7,4	181136	92965	1,95
3	1	2,8	3,5	216885	98584	2,30
4	1	-	-	252868	119524	2,12
5	2	13,2	18,3	92413	39921	2,31
6	2	8,7	11,6	118880	56811	2,09
7	2	4,9	6,3	152397	77726	1,96
8	2	-	-	130292	65030	2
9	Comp.	17,3	24,9	41408	23233	1,78
10	Comp.	11,7	16	56408	30890	1,83
11	Comp.	6,9	9,1	81849	42992	1,9

- 5 Un experto en la materia observará, a partir de los datos proporcionados en las Tablas 1 y 2, que en condiciones de copolimerización similares, los catalizadores de los Ejemplos inventivos 1 y 2, proporcionan copolímeros de etileno de mayor peso molecular que el sistema catalítico comparativo. Compárese, por ejemplo, con las Series de polímeros n.º 2, 6 y 10 en las que se emplearon condiciones de polimerización similares. El catalizador del Ejemplo Inventivo 1 dio un peso molecular promedio en peso (Mw) de 181.136, el catalizador del Ejemplo Inventivo 2 dio un peso molecular promedio en peso (Mw) de 118.880, mientras que el catalizador del ejemplo comparativo produjo un copolímero con un peso molecular promedio en peso (Mw) de solo 56.408. Se encuentra un resultado similar cuando se comparan las Series de polímeros de la invención n.º 3 y 7 con la Serie de polímero comparativo n.º 11: los pesos moleculares promedio en peso logrados son 216.885, 152.397 y 81.849, respectivamente. Es evidente entonces, que al alterar los parámetros estéricos y electrónicos de los ligandos de fosfinimida de soporte, mediante la adición de un sustituyente de fosfinimida estéricamente gravado y fuertemente donador de electrones a un ligando de fosfinimida, un experto en la materia puede cambiar el rendimiento del peso molecular de estos catalizadores con respecto a la copolimerización de etileno.

- 20 Se intentaron más experimentos de polimerización usando Zr y Hf análogos del catalizador del Ejemplo 1 con resultados más limitados (véanse las Tablas 3 y 4). El catalizador basado en Zr del Ejemplo 3 dio copolímeros de etileno y 1-octeno con pesos moleculares bajos (p. ej., muy bajos) (p. ej., los valores de M_w estaban por debajo de aproximadamente 10.000 g/mol; véanse las Series de polimerización n.º 12-14), mientras que el catalizador basado en Hf del Ejemplo 4 dio resultados que pueden ser consistentes con las rutas de desproporción o descomposición del catalizador (por ejemplo, baja actividad del catalizador y distribuciones de pesos moleculares muy grandes: Mw/Mn

de más de aproximadamente 40, indicó que una única especie catalítica no estaba presente en las condiciones de polimerización; véase la Serie de polimerización n.º 16). Estos resultados sugieren que el titanio puede ser el metal del grupo 4 ideal para el conjunto de ligandos actualmente divulgado.

5

TABLA 3

Condiciones de polimerización								
n.º de Serie de polimerización	n.º de Ejemplo de catalizador	[Metal] (μM)	B (de Borato) / Zr o Hf	Temp. reactor ($^{\circ}\text{C}$)	Flujo de C2 (g/min)	C8/C2	Conversión de C2, Q (%)	k_p ($\text{mM}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
12	3	20,00	24,00	140	2,1	0,5	89,56	165
13	3	19,63	23,56	140	2,1	0,30	89,77	172
14	3	19,26	23,11	140	2,1	0,15	89,97	179
15	3	20,74	24,89	140	2,1	0	90,07	168
16	4	51,85	62,22	140	2,1	0,15	82,60	35

TABLA 4

Propiedades del copolímero						
n.º de Serie de polimerización	n.º de Ejemplo de catalizador	Contenido de 1-octeno por FTIR (porcentaje en peso, % en peso)	Ramificación de cadena corta por FTIR por cada 1000 átomos de carbono (SCB/1000 C)	Mw	Mn	Mw/Mn
12	3	8,3	11,1	6055	1682	3,60
13	3	4,6	5,9	8104	3873	2,09
14	3	3,3	4,2	8194	2415	3,39
15	3	-	-	9867	3512	2,81
16	4	7,2	9,4	55055	1166	47,22

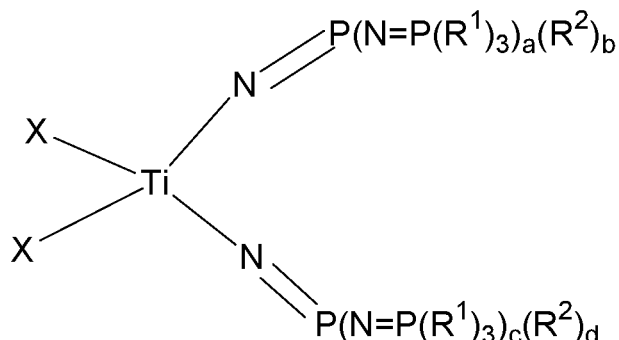
Aplicabilidad industrial

10

Pueden usarse catalizadores de metales de transición del Grupo 4 para facilitar la polimerización de etileno y alfa olefinas en materiales termoplásticos comercialmente útiles. La presente divulgación proporciona un nuevo catalizador de polimerización de metales de transición del grupo 4 que polimeriza etileno con una alfa-olefina para producir copolímeros de etileno que tienen un alto peso molecular.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de prepolimerización de fosfinimida que tiene la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3.

2. El catalizador de prepolimerización de fosfinimida de la reivindicación 1, en donde R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno.

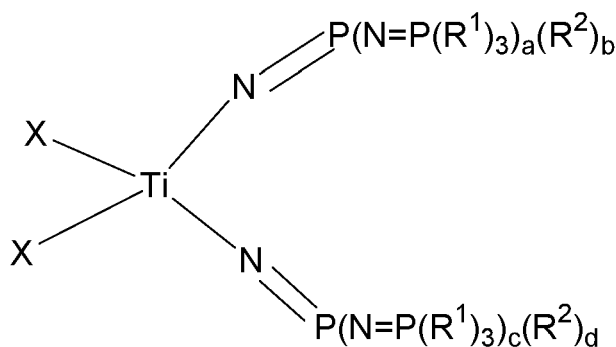
3. El catalizador de prepolimerización de fosfinimida de la reivindicación 2, en donde R¹ es un grupo *terc*-butilo.

4. El catalizador de prepolimerización de fosfinimida de las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde R² es un grupo *terc*-butilo.

5. El catalizador de prepolimerización de fosfinimida de la reivindicación 1, en donde cada X es meturo.

6. Un sistema de catalizador de polimerización que comprende:

i) un catalizador de prepolimerización de fosfinimida que tiene la siguiente estructura:



en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3;

ii) un activador de catalizador.

7. El sistema de catalizador de polimerización de la reivindicación 6, en donde R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno.

8. El sistema de catalizador de polimerización de la reivindicación 7, en donde R¹ es un grupo *terc*-butilo.

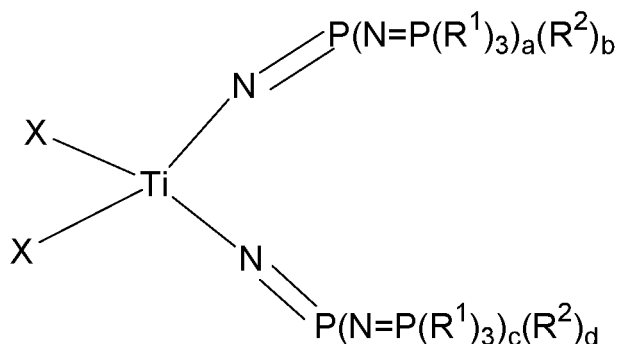
9. El sistema de catalizador de polimerización de las reivindicaciones 6, 7 u 8, en donde R² es un grupo *terc*-butilo.

10. El sistema de catalizador de polimerización de la reivindicación 6, en donde cada X es meturo.

11. Un proceso de polimerización que comprende polimerizar etileno opcionalmente con una o más alfa olefinas C₃₋₁₂ en presencia de un sistema de catalizador de polimerización que comprende:

5

i) un catalizador de prepolimerización de fosfinimida que tiene la siguiente estructura:



10 en donde P es fósforo; N es nitrógeno; cada X es independientemente un ligando activable; R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo amido, un grupo sililo y un grupo germanilo; R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que no está sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno; a es 1, 2 o 3; b es 2, 1 o 0; a + b = 3; c es 0, 1, 2 o 3; d es 3, 2, 1 o 0; y c + d = 3;

15

y
ii) un activador de catalizador.

12. El proceso de polimerización de la reivindicación 11, en donde el proceso de polimerización es un proceso de polimerización en fase de solución llevado a cabo en un disolvente.

20

13. El proceso de polimerización de la reivindicación 12, en donde el proceso comprende polimerizar etileno con una o más alfa olefinas C₃₋₁₂.

14. El proceso de polimerización de la reivindicación 13, en donde el proceso comprende polimerizar etileno con 1-octeno.

25