



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 870**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02738310 .8**

86 Fecha de presentación : **14.05.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1387849**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2004**

54 Título: **Catalizador de polimerización.**

30 Prioridad: **17.05.2001 GB 0112023**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2007

73 Titular/es: **Ineos Europe Limited**
Hawkslease Chapel Lane
Lyndhurst, Hampshire, SO43 7FG, GB

72 Inventor/es: **Green, Simon Michael y**
Maddox, Peter James

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Catalizador de polimerización.

5 La presente invención se relaciona con los catalizadores de polimerización basados en los compuestos de metales de transición y con su uso en la polimerización y la copolimerización de olefinas.

10 El uso de ciertos compuestos de metales de transición para polimerizar las 1-olefinas, por ejemplo, etileno o propileno, es bien establecido en el oficio previo. El uso de catalizadores Ziegler-Natta, por ejemplo, aquellos catalizadores producidos por la activación de los haluros de titanio con compuestos organometálicos tal como trietilaluminio, es fundamental para muchos procesos comerciales para la manufactura de las poliolefinas. Durante los últimos veinte o treinta años, los avances en la tecnología han conducido al desarrollo de los catalizadores Ziegler-Natta que tienen actividades más altas que los polímeros y copolímeros de olefina, que contienen muy bajas concentraciones del catalizador residual se pueden producir directamente en procesos de polimerización comerciales. Las cantidades remanentes del catalizador residual en el polímero producido son tan pequeñas que no es necesaria la separación y retiro para la mayoría de las aplicaciones comerciales. Tales procesos pueden ser impulsados por la polimerización de los monómeros en la fase gaseosa, o en solución o en suspensión en un diluyente de hidrocarburo líquido. La polimerización de los monómeros se puede realizar en fase gaseosa (el “proceso de fase gaseosa”), por ejemplo fluidizando bajo condiciones de polimerización un lecho que comprende el polvo y las partículas de poliolefina blanco del catalizador deseado utilizando una corriente gaseosa fluidizante que comprende el monómero gaseoso. En el así llamado “proceso de solución” la (co)polimerización se conduce introduciendo el monómero en una solución o suspensión del catalizador en un diluyente de hidrocarburo líquido bajo condiciones de temperatura y presión tal que la poliolefina producida forma como una solución en el diluyente de hidrocarburo. En el “proceso de suspensión” la temperatura, presión y la elección del diluyente son tales que el polímero producido forma como una suspensión en el diluyente de hidrocarburo líquido. Estos procesos generalmente se operan a presiones relativamente bajas (por ejemplo 10-50 bares) y a una temperatura baja (por ejemplo 50 a 150°C).

30 Estos últimos años el uso de ciertos catalizadores de metalloceno (por ejemplo bisciclopentadienilzirconiodicloruro activado con alumoxano) ha proporcionado catalizadores con actividad potencialmente alta. Sin embargo, los catalizadores de metalloceno de este tipo sufren de un número de desventajas, por ejemplo, alta sensibilidad a las impurezas cuando se utilizan con monómeros disponibles comercialmente, diluentes y corrientes gaseosas del proceso, la necesidad de utilizar grandes cantidades de alumoxanos costosos para lograr una actividad alta, y las dificultades de colocar el catalizador sobre un soporte adecuado.

35 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador novedoso adecuado para la polimerización y oligomerización de monómeros, por ejemplo, las olefinas tales como α -olefinas que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, y especialmente para la polimerización del etileno solo, propileno solo, o para la copolimerización del etileno o propileno con otras 1-olefinas tal como α -olefinas C_{2-20} .

40 WO 99/12981 revela que el etileno y otras 1-olefinas pueden ser polimerizadas por el contacto con ciertos complejos de metales de transición retardada de 2,6-piridinacarboxaldehído bis (iminas) y 2,6-diacilpiridinabis (iminas) seleccionadas.

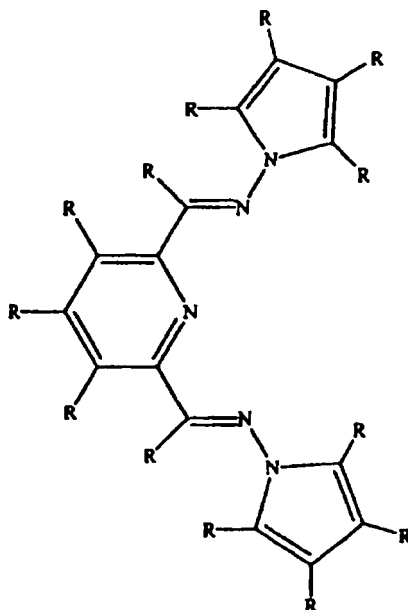
45 WO 00/50470 revela en su amplio aspecto un catalizador de polimerización que comprende un complejo de metales de transición en el cual al menos uno de los átomos donantes del ligando es un átomo de nitrógeno sustituido por un grupo 1-pirrolil o 1-pirrolil sustituido. Los ejemplos específicos incluyen ligandos tal como el siguiente, donde los grupos R son grupos alquilo típicamente:

50

55

60

65



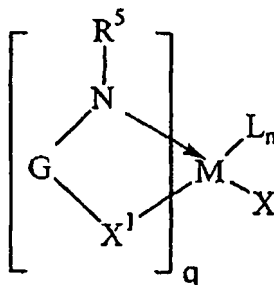
WO01/14391 revela los complejos de metales bisiminidato similares en los cuales dos de los átomos donantes del ligando son átomos de nitrógeno asociados a átomos de nitrógeno adicionales a un sustituyente que puede ser un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros.

La química de los enlaces C-N es bien-conocida por ser significativamente diferente a la de los enlaces N-N, incluyendo el tipo ejemplificado por ejemplos del N-iminopirrol en el oficio anterior. En particular, los ligandos que contienen N-átomos donantes asociados a un átomo de C se esperaría que contribuyeran una diferente cantidad de carga electrónica al centro del metal comparado con un donante de N asociado a otro átomo de N, y es probable tener un efecto significativo en las características catalíticas completas del complejo.

Hemos descubierto que otra clase de complejos que son eficaces catalizadores de polimerización en los cuales al menos uno, preferiblemente dos de los átomos donantes del ligando es un átomo de nitrógeno unido a un átomo de carbono de un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros.

Por consiguiente en su aspecto más amplio, la presente invención proporciona un catalizador de polimerización que comprende (1) ser un complejo de metales Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta [III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV] o Nb[V], ligado por un ligando monodentado, bidentado, tridentado o tetradentado, en donde al menos uno de los átomos donantes del ligando es un átomo de nitrógeno sustituido por un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros unido al átomo de nitrógeno por un átomo de carbono y (2) un compuesto activador.

Preferiblemente el complejo es de la Fórmula (I)



Fórmula (I)

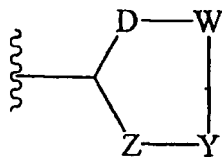
en donde la estructura $R^5-N-G-X^1$ representa un ligando bidentado, tridentado o tetradentado, en el cual N es un nitrógeno unido a G por un enlace imina; G es un grupo de unión que opcionalmente contiene un tercer o cuarto átomo donante; X^1 es -O o -S si el enlace X^1-M es covalente, o si el enlace X^1-M es dativo X^1 es =S, $-PR^7R^8$, $-PR^8R^9$, $=NR^7$, $=NR^8$, $-NR^7R^8$ o $-NR^8R^9$; R^5 es un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros unido al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; R^7 es un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros unido al nitrógeno o átomo de fósforo vía un átomo de carbono; y R^8 y R^9 son hidrocarbilo o heterohidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o arilo sustituyente;

ES 2 279 870 T3

M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni [II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; y L es un grupo unido con un enlace dativo a M, y n es de 0 a 5; q es 1 o 2.

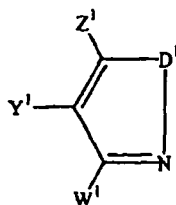
Preferiblemente X^1 es $=NR^7$. En el caso donde q sea 2, los dos ligandos pueden estar unidos para formar un solo ligando tetradentado. Sin embargo preferiblemente q es 1, y el ligando es bidentado o tridentado.

Preferiblemente R^5 y R^7 cada uno independientemente tiene la estructura



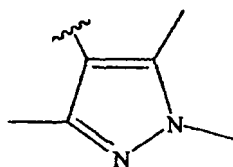
en donde D, W, Y y Z cada uno se selecciona independientemente de CR, CRR', N, NR, O, S, PR o PRR' donde R y R' son cada uno independientemente H, alquilo C_1-C_{10} , heteroalquilo C_1-C_{10} o arilo C_6-C_{20} o aralquilo, con la condición de que al menos un de D, W, Y y Z no sea CR o CRR'. Se prefiere que el anillo sea heteroaromático, con dos de D, W, Y y Z sean CR, y los otros dos sean seleccionados independientemente de N, NR, O o S.

Preferiblemente uno o ambos de los anillos R^5 y R^7 se sustituyen en una o ambas posiciones adyacentes al enlace del átomo de nitrógeno. Tales sustituyentes son preferiblemente metil, etil, isopropil o fenil opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_4 . Una estructura preferida para R^5 y R^7 es la siguiente:



donde D^1 es NR, O o S donde R es H, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} o aralquilo, y dos de W^1 , Y^1 y Z^1 son independientemente H, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} o aralquilo, mientras que el tercero se reemplaza por un enlace directo al átomo de nitrógeno para el cual R^5 o R^7 se unen. Preferiblemente Y^1 se reemplaza por el enlace del átomo de nitrógeno. Preferiblemente W^1 y Z^1 son alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} o aralquilo. Preferiblemente D^1 es NR.

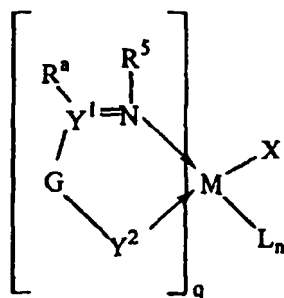
Un sustituyente particularmente preferido para ambos R^5 y R^7 es el sustituyente que tiene la fórmula (II):



Fórmula (II)

Generalmente, el sustituyente heterocíclico de cinco-miembros de arriba puede reemplazar un pirrolil o pirrolil sustituido unido a un átomo de nitrógeno donante en cualquiera de los complejos revelados en WO 00/50470.

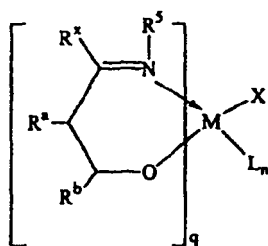
Un segundo aspecto de la invención comprende un catalizador de polimerización que comprende (1) un complejo representado por la fórmula general (III)



Fórmula (III)

En donde M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta [IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr [III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V [III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; Y¹ es C o P(R^c); Y² es -O(R⁷), - O (en cuyo caso el enlace de O a M es covalente), -C(R^b)=O, -C(R^b)=N(R⁷), - P(R^b)(R^d)=N(R⁷) o -P(R^b)(R^d)=O; R⁵ y R⁷ son cada uno independientemente sustituyentes heterocíclicos de cinco-miembros unidos al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; R^a, R^b, R^c, R^d son cada uno independientemente seleccionados del hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'₃ donde cada R' es independientemente seleccionado de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y cualquiera de los adyacentes pueden estar unidos juntos para formar un anillo; G es tanto un enlace directo entre Y¹ y Y², como un grupo conector que opcionalmente contiene un tercer átomo unido a M cuando q es 1; L es un grupo unido con un enlace dativo a M; n es de 0 a 5; y q es 1 o 2, y (2) un compuesto activador.

Preferiblemente el complejo de arriba tiene la fórmula (IV)

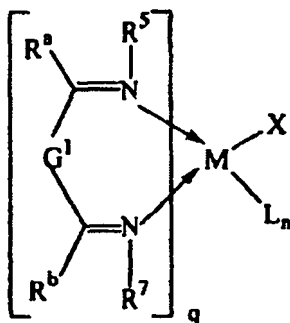


Fórmula (IV)

en donde M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta [IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr [IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V [III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; R^a, R^b y R^x cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'₃ donde cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y R^a y R^b pueden estar unidos juntos para formar un anillo; R⁵ es un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros unido al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; y L es un grupo unido con un enlace dativo a M; n es de 0 a 5; y q es 1 o 2.

Preferiblemente M es un Grupo IV metálico, particularmente Ti, Zr, Cr, Ni o Pd. Preferiblemente R^a y R^b están unidos juntos para formar un fenil, el cual es preferiblemente sustituido. Los sustituyentes preferidos son alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₄ o aralquilo. En particular, el grupo fenil puede ser sustituido en la posición adyacente al enlace de oxígeno con un grupo t-butil o un grupo antracénil, que puede por sí mismo sustituido.

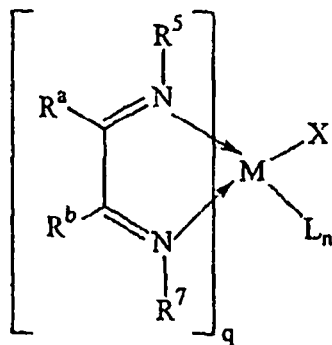
Un complejo preferido alternativo utilizado en la invención tiene la Fórmula (V)



Fórmula (V)

en donde R^5 y R^7 son cada uno independientemente sustituyentes heterocíclicos de cinco-miembros unidos al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; R^a y R^b cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 donde cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y R^a y R^b pueden estar unidos juntos para formar un anillo; M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; L es un grupo unido con un enlace dativo a M; n es de 0 a 5; y q es 1 o 2; y G^1 es tanto un enlace directo entre los dos grupos C=N, o es un grupo de unión que opcionalmente contiene un tercer átomo donante cuando q es 1.

Un ejemplo de lo citado anteriormente es el complejo de Fórmula (VI):



Fórmula (VI)

en donde M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; R^a y R^b cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 donde cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y R^a y R^b pueden estar unidos juntos para formar un anillo; en donde R^5 y R^7 son cada uno independientemente sustituyentes heterocíclicos de cinco-miembros unidos al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; y L es un grupo unido con un enlace dativo a M; n es de 0 a 5; y q es 1 o 2.

Preferiblemente M es Ni o Pd.

Un complejo preferido particularmente tiene la siguiente Fórmula (VII)

en donde M[T] es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo

unido covalente o iónicamente al metal de transición M; T es el estado de oxidación del metal de transición M y b es la valencia del átomo o grupo X; A¹ a A³ son cada uno independientemente N o P o CR, con la condición de que al menos uno sea CR; R, R⁴ y R⁶ cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'³ donde cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido; y R⁵ y R⁷ son cada uno independientemente sustituyentes heterocíclicos de cinco-miembros unidos al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono.

Preferiblemente A¹ a A³ son cada uno independientemente CR donde cada R es según se define arriba. En modalidades preferidas alternativas, A¹ y A³ son ambos N y A² es CR, o uno de A¹ a A³ es N y los otros son independientemente CR.

El metal M es preferiblemente Fe (II), Fe (III) o Co (II).

Cada uno de los átomos de nitrógeno es coordinado al metal M por una enlace "dativo", i.e. un enlace formado por la donación de un solo par de electrones del átomo de nitrógeno. Los enlaces remanentes sobre cada átomo de nitrógeno son enlaces covalentes formados por un electrón compartido entre los átomos de nitrógeno y el ligando orgánico como se muestra en la fórmula definida para la complejo de metal de transición ilustrada arriba.

El átomo o grupo representado por X en los complejos de arriba se pueden, por ejemplo, seleccionar de haluro, sulfato, nitrato, tiolato, tiocarboxilato, BF₄⁻, PF₆⁻, hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido y heterohidrocarbilo, o β-dicetonatos. Ejemplos de tales átomos o grupos son cloruro, bromuro, metil, etil, propil, butil, octil, decil, fenil, bencil, metóxido, etóxido, isopropóxido, tosilato, triflato, formato, acetato, fenóxido y benzoato. Los ejemplos preferidos del átomo o grupo X son haluro, por ejemplo, cloruro, bromuro; hidruro; hidrocarbilo, por ejemplo, metóxido, etóxido, isopropóxido, fenóxido; carboxilato, por ejemplo, formato, acetato, benzoato; hidrocarbilo, por ejemplo, metil, etil, propil, butil, octil, decil, fenil, bencil; hidrocarbilo sustituido; heterohidrocarbilo; tosilato; y triflato. Preferiblemente X se selecciona de haluro, hidruro y hidrocarbilo. El cloruro se prefiere particularmente.

L puede ser por ejemplo un éter tal como tetrahidrofurano o dietiléter, un alcohol tal como etanol o butanol, una amina primaria, secundaria o terciaria, o una fosfina.

Los catalizadores de la presente invención pueden ser utilizados para la polimerización de 1-olefinas. Por ejemplo los catalizadores se pueden utilizar para la polimerización de 1-olefinas, o la copolimerización de una o más 1-olefinas opcionalmente con otro monómero insaturado. El término "polimerización" como se utiliza en toda esta especificación se propone incluir la homopolimerización, copolimerización y oligomerización.

El compuesto activador para todos los catalizadores de la presente invención convenientemente se selecciona de los compuestos de organoaluminio y compuestos de hidrocarbilo. Adecuados compuestos de organoaluminio incluyen compuestos de la fórmula AlR₃, donde cada R es independientemente alquilo C₁-C₁₂ o halo. Ejemplos incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, etilaluminiosesquicloruro, metilaluminiosesquicloruro, y alumoxanos. Los alumoxanos son bien conocidos en el oficio típicamente como los compuestos oligoméricos que se pueden preparar por adición controlada de agua a un compuesto alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos o mezclas de estos. Los alumoxanos disponibles comercialmente generalmente se consideran por ser mezclas de compuestos lineales y cíclicos. Los alumoxanos cíclicos se pueden representar por la fórmula [R¹⁶AlO]_s y los alumoxanos lineales por la fórmula R¹⁷(R¹⁸AlO)_s en donde s es un número aproximadamente de 2 a 50, y en donde R¹⁶, R¹⁷, y R¹⁸ representan grupos hidrocarbilo, preferiblemente grupos alquilo C₁ a C₆, por ejemplo grupos metil, etil o butil. Se prefieren los alquilalumoxanos tal como metilalumoxano (MAO).

Se prefieren particularmente mezclas de compuestos alquilalumoxanos y trialquilaluminio, tales como MAO con TMA o TIBA. En este contexto se debería observar que el término "alquilalumoxano" como se utiliza en esta especificación incluye alquilalumoxanos disponibles comercialmente que pueden contener una proporción, típica aproximadamente de 10% en peso, pero opcionalmente hasta 50% en peso, del trialquilaluminio correspondiente; por ejemplo, El MAO comercial comúnmente contiene aproximadamente 10% en peso de trimetilaluminio (TMA), mientras el MMAO comercial contiene ambos TMA y TIBA. Las cantidades de alquilalumoxano citadas aquí incluyen tales impurezas de trialquilaluminio, y por consiguiente las cantidades de los compuestos de trialquilaluminio citadas aquí se consideran que contienen los compuestos de la fórmula AlR₃ adicional a cualquier compuesto AlR₃ incorporado dentro del alquilalumoxano cuando se presenta.

Ejemplos de compuestos de hidrocarbilo adecuados son las boroxinas, trimetilboro, trietilboro, dimetilfenilamoniotetra (fenil)borato, tritiltetra(fenil)borato, trifenilboron, dimetilfenilamonio tetra(pentafluorofenil) borato, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil] borato de sodio, H+(OEt₂)[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato, tritiltetra(pentafluorofenil)borato y tris(pentafluorofenil) boro.

En la preparación de los catalizadores de la presente invención la cantidad del compuesto de activación seleccionado de los compuestos de organoaluminio y compuestos de hidrocarbilo para ser empleada es fácil de determinar por

una prueba simple, por ejemplo, mediante la preparación de muestras pequeñas de prueba que se pueden utilizar para polimerizar pequeñas cantidades del o de los monómeros y así determinar la actividad del catalizador generado. Generalmente se encuentra que la cantidad empleada es suficiente para proporcionar 0.1 a 20,000 átomos, preferiblemente 1 a 2000 átomos de aluminio o boro por átomo del metal M en el compuesto de Fórmula (I).

Una clase alternativa de activadores comprende sales de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no-coordinado. Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, hidrocarbilo-sustituido ferrocenio, Ag^+ , o Pb_2^+ . Ejemplos de aniones compatibles no-coordinados son BF_4^- , SbF_6^- , PF_6^- , tetrakis (fenil) borato y tetrakis (pentafluorofenil) borato.

Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un sistema catalizador de polimerización que comprende (1) un complejo como se define arriba, (2) una cantidad de activación de al menos un compuesto activador según se define arriba, y (3) una base de Lewis neutra.

Las bases de Lewis neutras son bien conocidas en el arte de la tecnología de polimerización con el catalizador Ziegler-Natta. Ejemplos de las clases de bases de Lewis neutras convenientemente empleadas en la presente invención son los hidrocarburos insaturados, por ejemplo, alquenos (otros que las 1-olefinas) o alquinos, aminas primaria, secundaria y terciaria, amidas, fosforamidas, fosfinas, fosfitos, éteres, tioéteres, nitrilos, compuestos carbonil, por ejemplo, ésteres, cetonas, aldehídos, monóxido de carbono y dióxido de carbono, sulfóxidos, sulfonas y boroxinas. Aunque las 1-olefinas son capaces de actuar como las bases de Lewis neutras, para los propósitos de la presente invención se miran como 1-olefinas monómero o comonómero y no como bases de Lewis neutras por sí mismas. Sin embargo, los alquenos que son olefinas internas, por ejemplo, 2-buteno y ciclohexeno se miran como bases de Lewis neutras en la presente invención. Las bases de Lewis preferidas son aminas terciarias y ésteres aromáticos, por ejemplo, dimetilaminilina, dietilaminilina, tributilamina, etilbenzoato y bencilbenzoato. En este aspecto particular de la presente invención, los componentes (1), (2) y (3) del sistema catalizador se pueden reunir simultáneamente o en cualquier orden deseado. Sin embargo, si los componentes (2) y (3) son compuestos que interactúan juntos fuertemente, por ejemplo, forma un compuesto estable junto, es preferido unir tanto los componentes (1) y (2) como los componentes (1) y (3) en una etapa inicial antes de introducir el componente definido final. Preferiblemente los componentes (1) y (3) se conectan juntos antes de que el componente (2) se inserte. Las cantidades de los componentes (1) y (2) empleados en la preparación de este sistema catalizador son convenientemente como se describe arriba en relación con los catalizadores de la presente invención. La cantidad de la Base de Lewis neutra [componente (3)] es preferiblemente tal como para proporcionar una relación del componente (1): componente (3) en el rango 100:1 a 1:1000, más preferiblemente en el rango 1:1 a 1:20. Los componentes (1), (2) y (3) del sistema catalizador se pueden reunir, por ejemplo, como los materiales limpios, como una suspensión o solución de los materiales en un diluyente o solvente adecuado (por ejemplo un hidrocarburo líquido), o, si al menos uno de los componentes es volátil, utilizando el vapor de este componente. Los componentes se pueden reunir en cualquier temperatura deseada. La mezcla de los componentes a la vez a temperatura ambiente es generalmente satisfactoria. El calentamiento a altas temperaturas por ejemplo hasta 120°C se puede realizar si se desea, por ejemplo para lograr un mejor mezclado de los componentes. Se prefiere realizar la unión de los componentes (1), (2) y (3) en una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno seco) o en vacío. Si se desea utilizar el catalizador sobre un material de soporte (ver abajo), esto se puede lograr, por ejemplo, preformando el sistema catalizador que comprende los componentes (1), (2) y (3) y la recarga del material de soporte preferiblemente con una solución de estos, o introduciendo al material de soporte uno o más de los componentes simultáneamente o secuencialmente. Si se desea el material de soporte por sí mismo pueden tener las características de una base de Lewis neutra y se puede emplear como, o en lugar del, componente (3). Un ejemplo de un material de soporte que tiene las características de la base de Lewis neutra es el poli (aminoestireno) o un copolímero de estireno y aminoestireno (ie vinilaminilina).

Los catalizadores de la presente invención pueden si se desea contener más de uno de los compuestos definidos. Alternativamente, los catalizadores de la presente invención también pueden incluir uno o más de otros tipos de compuestos de metales de transición o catalizadores, por ejemplo, nitrógeno que contiene catalizadores tales como aquellos descritos en nuestras aplicaciones copendientes WO 99/12981 o GB 9903402.7. Ejemplos de tales otros catalizadores incluyen 2,6-diacetilpiridinobis (2, 4, 6-trimetil anil) FeCl_2 .

Los catalizadores de la presente invención también pueden incluir uno o más de otros tipos de catalizador, tal como aquellos del tipo utilizado en, sistemas de catalizadores Ziegler-Natta convencionales, catalizadores basados en metaloceno, monociclopentadienil- o catalizadores basados en geometría forzada, o catalizadores de óxido de cromo soportado activados con calor (por ejemplo catalizador tipo Phillips).

Los catalizadores de la presente invención se pueden no-soportar o soportar sobre un material de soporte, por ejemplo, sílica, alumina, MgCl_2 o circona, o sobre un polímero o prepolímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno, o poli (aminoestireno).

Si se desea los catalizadores se pueden formar *in situ* en la presencia del material de soporte, o el material de soporte se puede pre-impregnar o premezclar, simultánea o secuencialmente, con uno o más de los componentes del catalizador. Los catalizadores de la presente invención pueden si se desea soportarse sobre un catalizador heterogéneo, por ejemplo, un catalizador Ziegler Natta soportado en un haluro de magnesio, un catalizador tipo Phillips soportado en (óxido de cromo) o un catalizador metaloceno soporte. La formación del catalizador soporte se puede lograr por ejemplo tratando los compuestos de metales de transición de la presente invención con alumoxano en un diluyente inerte adecuado, por ejemplo un hidrocarburo volátil, emulsionando un material soporte particular con el producto

y evaporando el diluyente volátil. El catalizador soporte producido está preferiblemente en la forma de un polvo en gránulos sueltos. La cantidad de material soporte empleado puede variar ampliamente, por ejemplo de 100,000 a 1 gramo por gramo del metal presente en el compuesto del metal de transición.

5 La presente invención además proporciona un proceso para la polimerización y copolimerización de 1-olefinas, que comprende el contacto de la olefina monomérica bajo condiciones de polimerización con el catalizador de polimerización o sistema catalizador de la presente invención. Un proceso preferido comprende las etapas de:

10 a) preparación de un catalizador con base en prepolímeros por contacto con una o más 1-olefinas con un sistema catalizador, y

b) contacto del catalizador con base en prepolímeros con una o más 1-olefinas,

en donde el sistema catalizador es como se define arriba.

15 La presente invención también abarca como otro aspecto el uso de un complejo según se define arriba como un componente del catalizador para la polimerización de las 1-olefinas.

20 En el texto abajo mencionado, el término “catalizador” se propone incluir “sistema catalizador” como se define previamente y también “catalizador con base en prepolímeros” según se define arriba.

Los catalizadores de la invención pueden ser preformados, o pueden ser formados *in-situ* adicionando los componentes, incluyendo el activador, al reactor de polimerización.

25 Las condiciones de polimerización pueden ser, por ejemplo, fase de solución, fase de suspensión, fase gaseosa o fase libre, con temperaturas de polimerización fluctuando de -100°C a +300°C, y a presiones de atmosférica y de por encima de, particularmente de 140 a 4100 kPa. Si se desea, el catalizador se puede utilizar para polimerizar el etileno bajo condiciones de proceso a presión alta/temperatura alta en donde el material polimérico forma como un fundido en etileno supercrítico. Preferiblemente la polimerización se conduce bajo condiciones de fase gaseosa en lecho fluidizado o lecho de agitación.

30 Los monómeros adecuados para utilizar en el proceso de polimerización de la presente invención son, por ejemplo, etileno y α -olefinas C_{2-20} , específicamente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metilpenteno-1, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 35 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, y 1-eicoseno. Otros monómeros incluyen el metil metacrilato, metil acrilato, butil acrilato, acrilonitrilo, acetato de vinilo, y estireno. Monómeros preferidos para los procesos de homopolimerización son el etileno y el propileno.

40 Los catalizadores y el proceso de la invención también se pueden utilizar para la copolimerización del etileno o el propileno con una o con otras 1-olefinas tal como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metilpenteno-1, y octeno, o con otros materiales monoméricos, por ejemplo, metil metacrilato, metil acrilato, butil acrilato, acrilonitrilo, acetato de vinilo, y estireno.

45 Con independencia de la técnica de polimerización o copolimerización empleada, la polimerización o copolimerización típicamente se realiza bajo condiciones que sustancialmente excluyen oxígeno, agua, y otros materiales que actúan como contaminantes del catalizador. También, la polimerización o copolimerización se puede realizar en la presencia de aditivos para controlar los pesos moleculares del polímero o del copolímero.

50 El uso de hidrógeno gaseoso como un medio de control del peso molecular promedio del polímero o copolímero aplica generalmente al proceso de polimerización de la presente invención. Por ejemplo, el hidrógeno se puede utilizar para reducir el peso molecular promedio de los polímeros o los copolímeros preparados utilizando las condiciones de polimerización de fase gaseosa, fase de suspensión, fase libre o fase de solución. La cantidad de hidrógeno gaseoso para ser empleada para obtener el peso molecular promedio deseado se puede determinar por simples pruebas de polimerización “ensayo y error”.

55 El proceso de polimerización de la presente invención proporciona los polímeros y los copolímeros, especialmente polímeros de etileno, en la productividad notablemente alta (basada en la cantidad de polímero o copolímero producido por unidad de peso del complejo empleado en el sistema catalizador). Esto significa que relativamente muy pequeñas cantidades del complejo de metales de transición se consumen en procesos comerciales utilizando el proceso de la presente invención. También significa que cuando el proceso de polimerización de la presente invención se opera 60 bajo condiciones de recuperación del polímero que no emplea una etapa de separación del catalizador, dejando así el catalizador, o residuos de este, en el polímero (por ejemplo como ocurre en la mayoría de los procesos más comerciales de polimerización de fase gaseosa y suspensión), la cantidad del complejo de metales de transición en el polímero producido puede ser muy pequeña.

65 Las condiciones de polimerización de fase de suspensión o las condiciones de polimerización de fase gaseosa son particularmente útiles para la producción de grado de polietileno, y polipropileno de alta o baja densidad. En estos procesos las condiciones de polimerización pueden ser lote, continuo o semi-continuo. Adicionalmente, uno o más

reactores pueden ser utilizados, por ejemplo de dos a cinco reactores en serie. Diferentes condiciones de reacción, tal como temperaturas o concentraciones de hidrógeno diferentes pueden ser empleadas en los diferentes reactores. En el proceso de fase de suspensión y el proceso de fase gaseosa, el catalizador generalmente se mide y transfiere en la zona de polimerización en la forma de un sólido en partículas tanto como un polvo seco (por ejemplo con un gas inerte) o como una suspensión. Este sólido puede ser, por ejemplo, un sistema catalizador sólido formado por uno o más de los complejos de la invención y un activador con o sin otros tipos de catalizadores, o puede ser el catalizador sólido solo con o sin otros tipos de catalizadores. En la última situación, el activador se puede alimentar en la zona de polimerización, por ejemplo como una solución, por separado de o a la vez con el sólido catalizador. Preferiblemente el sistema catalizador o el componente del complejo del metal de transición del sistema catalizador empleado en la polimerización de suspensión y polimerización de fase gaseosa se soporta sobre uno o más de los materiales soporte. Más preferiblemente el sistema catalizador se soporta sobre el material soporte previo a su introducción en la zona de polimerización. Los materiales soporte adecuados son, por ejemplo, sílica, alumina, circona, talco, kieselguhr, o magnesia. La impregnación del material soporte se puede realizar por técnicas convencionales, por ejemplo, formando una solución o suspensión de los componentes del catalizador en un diluyente o solvente adecuado, y suspendiendo el material soporte con estos. De esta manera el material soporte impregnado con el catalizador luego puede ser separado del diluyente por ejemplo, por técnicas de filtración o evaporación. Una vez el producto del polímero se descarga del reactor, cualquiera de los hidrocarburos asociados y absorbidos sustancialmente se remueven, o desgasifican, del polímero por, por ejemplo, dejando caer la presión o purgando el gas utilizando vapor fresco o reciclado, nitrógeno o hidrocarburos livianos (tal como etileno). Los hidrocarburos líquidos o gaseosos pueden ser reciclados a la zona de polimerización.

En el proceso de polimerización de fase de suspensión las partículas sólidas del catalizador, o el catalizador soporte, se alimentan a una zona de polimerización como polvo seco o como una suspensión en el diluyente de polimerización. El diluyente de polimerización es compatible con el o los polímeros y catalizador(s), y puede ser un alcano tal como hexano, heptano, isobutano, o una mezcla de hidrocarburos o parafinas. Preferiblemente las partículas se alimentan a una zona de polimerización como una suspensión en el diluyente de polimerización. La zona de polimerización puede ser, por ejemplo, un autoclave o recipiente de reacción similar, o un reactor a bucle continuo, por ejemplo del tipo bien-conocido en la fabricación del polietileno por el Proceso de Phillips. Cuando el proceso de polimerización de la presente invención se realiza bajo condiciones de suspensión, la polimerización preferiblemente se realiza a una temperatura encima de 0°C, más preferiblemente arriba de 15°C. La temperatura de polimerización se mantiene preferiblemente por debajo de la temperatura a la cual el polímero comienza a ablandar o sinterizar en la presencia del diluyente de polimerización. Si la temperatura se permite ir encima de la última temperatura, puede ocurrir la contaminación del reactor. El ajuste de la polimerización dentro de estos rangos de temperatura definidos puede proveer un medio útil para controlar el peso molecular promedio del polímero producido. Otros medios útiles para controlar el peso molecular son conducir la polimerización en presencia de hidrógeno gaseoso el cual actúa como un agente de transferencia en cadena. Generalmente, cuanto más alta es la concentración de hidrógeno empleada, más bajo es el peso molecular promedio del polímero producido.

En procesos de polimerización a granel, un monómero líquido tal como el propileno se utiliza como el medio de polimerización.

Los métodos para operar los procesos de polimerización de fase gaseosa son bien conocidos en el oficio. Tales métodos generalmente involucran la agitación (por ejemplo agitación, vibración o fluidización) de un lecho del catalizador, o un lecho del polímero blanco (i.e. el polímero que tiene las mismas o similares características físicas a las cuales es deseado hacer en el proceso de polimerización) que contiene un catalizador, y alimentando a este una corriente del monómero al menos parcialmente en la fase gaseosa, bajo condiciones tales que al menos parte del monómero se polimeriza en contacto con el catalizador en el lecho. El lecho generalmente se enfría mediante la adición de gas frío (por ejemplo monómero gaseoso reciclado) y/o líquido volátil (por ejemplo un hidrocarburo inerte volátil, o un monómero gaseoso que ha sido condensado para formar un líquido). El polímero producido en, y aislado de, los procesos de fase gaseosa forma directamente un sólido en la zona de polimerización y es libre de, o sustancialmente libre de líquido. Como es bien conocido por aquellos de habilidad en el oficio, si algún líquido se deja entrar a la zona de polimerización de un proceso de polimerización de fase gaseosa la cantidad de líquido en la zona de polimerización es pequeña en relación con la cantidad del polímero presente. Esto es en contraste con los procesos de "fase de solución" en donde el polímero se forma disolviendo en un solvente, y los procesos de "fase de suspensión" en donde el polímero se forma como una suspensión en un diluyente líquido.

El proceso de fase gaseosa se puede operar bajo condiciones lote, semi-lote, o así llamadas "continuas". Se prefiere operar bajo tales condiciones que el monómero se recicle continuamente a una zona de polimerización agitada la cual contiene el catalizador de polimerización, compensando el monómero que es suministrado para reemplazar el monómero polimerizado, y retirando continuamente o intermitentemente el polímero producido de la zona de polimerización a una velocidad comparable a la velocidad de formación del polímero, el catalizador fresco que se adiciona a la zona de polimerización para reemplazar la forma del catalizador retirado de la zona de polimerización con el polímero producido.

Para la producción típica de los copolímeros de impacto, el homopolímero formado del primer monómero en un primer reactor se hace reaccionar con el segundo monómero en un segundo reactor. Para la fabricación del copolímero de impacto de propileno/etileno en un proceso de fase gaseosa, el propileno se polimeriza en un primer reactor; el polímero reactivo se transfiere a un segundo reactor en el cual el etileno u otro comonómero se adiciona. El resultado

es una mezcla íntima de un polipropileno isotáctico cadenas con cadenas de un copolímero propileno/etileno aleatorio. Un copolímero aleatorio típicamente se produce en un solo reactor en el cual una cantidad menor de un comonomero (típicamente etileno) se adiciona a las cadenas de polimerización de propileno.

Los métodos de operación de los procesos de lecho fluidizado en fase gaseosa para hacer el polietileno, los copolímeros de etileno y el polipropileno son bien conocidos en el oficio. El proceso se puede operar, por ejemplo, en un reactor cilíndrico vertical equipado con una placa de distribución perforada para soportar el lecho y distribuir la entrada de la corriente gaseosa fluidizante a través del lecho. La circulación del gas fluidizante a través del lecho sirve para retirar el calor de polimerización del lecho y suministrar el monómero para la polimerización en el lecho. De esta manera el gas fluidizante generalmente contiene el o los monómeros normalmente junto con algún gas inerte (por ejemplo nitrógeno o hidrocarburos inertes tal como metano, etano, propano, butano, pentano o hexano) y opcionalmente con hidrógeno como modificador de peso molecular. El gas fluidizante caliente que emerge de la parte superior del lecho se conduce opcionalmente a través de una zona de reducción de la velocidad (esta puede ser una porción cilíndrica del reactor que tiene un diámetro ancho) y, si se desea, un ciclón y o filtros para distribuir las partículas sólidas finas de la corriente gaseosa. El gas caliente luego se conduce a un intercambiador de calor para retirar al menos parte del calor de la polimerización. Preferiblemente la catálisis se alimenta continuamente o en intervalos regulares al lecho. En el inicio del proceso, el lecho contiene el polímero fluidizable que es preferiblemente similar al polímero blanco. El polímero se produce continuamente dentro del lecho mediante la polimerización del o de los monómeros. Preferiblemente los medios se proporcionan a la descarga del polímero del lecho continuamente o en intervalos regulares para mantener el lecho fluidizado en la altura deseada. El proceso generalmente se opera a presión relativamente baja, por ejemplo, en 10 a 50 bares, y a temperaturas por ejemplo, entre 50 y 120°C. La temperatura del lecho se mantiene debajo de la temperatura de sinterización del polímero fluidizado para evitar los problemas de aglomeración.

En el proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa para la polimerización de olefinas el calor desarrollado por la reacción de polimerización exotérmica normalmente se retira de la zona de polimerización (i.e. el lecho fluidizado) por medio de la corriente gaseosa fluidizante como se describe arriba. El gas del reactor caliente que emerge de la parte superior del lecho se conduce a través de uno o más intercambiadores de calor en donde el gas se enfría. El gas del reactor frío, junto con cualquier gas de reposición, entonces se recicla a la base del lecho. En el proceso de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa de la presente invención es deseable proporcionar un enfriamiento adicional del lecho (y por esta razón mejorar la producción del proceso en el espacio de tiempo) alimentando un líquido volátil al lecho bajo condiciones tales que el líquido se evapora en el lecho absorbiendo de esta manera el calor de polimerización adicional del lecho por el efecto "calor de evaporación latente". Cuando el gas reciclado caliente del lecho entra al intercambiador de calor, el líquido volátil se puede condensar fuera. En una modalidad de la presente invención el líquido volátil se separa del gas reciclado y reintroduce por separado en el lecho. De esta manera, por ejemplo, el líquido volátil se puede separar y atomizar en el lecho. En otra modalidad de la presente invención el líquido volátil se recicla al lecho con el gas reciclado. De esta manera el líquido volátil se puede condensar de la corriente gaseosa fluidizante que emerge del reactor y se puede reciclar al lecho con gas reciclado, o se puede separar del gas reciclado y luego retornar al lecho.

El método de condensación del líquido en la corriente gaseosa reciclada y que regresa a la mezcla de gas y el líquido arrastrado al lecho se describe en EP-A-0089691 y EP-A-0241947. Se prefiere reintroducir el líquido condensado en el lecho a parte del gas reciclado utilizando el proceso descrito en nuestra Patente U.S. 5541270, la instrucción de la cual se incorpora por este medio en esta especificación.

Cuando se utilizan los catalizadores de la presente invención bajo condiciones de polimerización de fase gaseosa, el catalizador, o uno o más de los componentes empleados para formar el catalizador pueden, por ejemplo, ser introducidos en la zona de reacción de polimerización en forma de líquido, por ejemplo, como una solución en un diluyente líquido inerte. De esta manera, por ejemplo, el componente del metal de transición, o el componente activador, o ambos de estos componentes se pueden disolver o emulsionar en un diluyente líquido y alimentar a la zona de polimerización. Bajo estas circunstancias se prefiere que el líquido que contiene el componente(s) sea atomizado como gotitas finas en la zona de polimerización. El diámetro de la gotita está preferiblemente dentro del rango de 1 a 1000 micrones. EP-A-0593083, la instrucción de la cual se incorpora por este medio en esta especificación, revela un proceso para introducir un catalizador de polimerización en una polimerización de fase gaseosa. Los métodos revelados en EP-A-0593083 pueden ser convenientemente empleados en el proceso de polimerización de la presente invención si se desea.

Aunque no se requiere generalmente, sobre la terminación de la polimerización o copolimerización, o cuando se desea terminar la polimerización o copolimerización o al menos temporalmente desactivar el catalizador o el componente del catalizador de esta invención, el catalizador se puede contactar con agua, alcoholes, acetona, u otros desactivadores del catalizador adecuados una forma conocida por las personas de habilidad en el oficio.

La homopolimerización del etileno con los catalizadores de la invención puede producir los grados de polietileno así llamados de "alta densidad". Estos polímeros tienen relativamente alta rigidez y son útiles para hacer artículos donde la rigidez inherente se requiere. La copolimerización del etileno con las 1-olefinas superiores (por ejemplo buteno, hexeno o octeno) pueden proporcionar una amplia variedad de copolímeros difieren en densidad y en otras importantes características físicas. Particularmente los copolímeros importantes hechos por copolimerización del etileno con las 1-olefinas superiores con los catalizadores de la invención son los copolímeros que tienen una densidad en el rango de 0.91 a 0.93. Estos copolímeros que generalmente se refieren en el oficio como polietileno lineal de baja densidad, son en muchos aspectos similares al así llamado polietileno de baja densidad producido por la polimerización del etileno

catalizada de radical libre a alta presión. Tales polímeros y copolímeros se utilizan extensivamente en la fabricación de película de soplado flexible.

Los polímeros de propileno producidos por el proceso de la invención incluyen homopolímero de propileno y copolímeros de propileno con menos del 50% molar de etileno u otra alfa-olefina tal como buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, o hexeno-1, o mezclas de estos. Los polímeros de propileno también pueden incluir copolímeros de propileno con cantidades menores de un monómero copolimerizable. Típicamente, más útiles son los polímeros sólidos normalmente de propileno que contienen cristalinidad de polipropileno, copolímeros de propileno aleatorios con hasta aproximadamente 10% en peso de etileno, y copolímero de impacto que contiene hasta aproximadamente 20% en peso de etileno u otra alfa-olefina. Los homopolímeros del polipropileno pueden contener una pequeña cantidad (típicamente abajo del 2% en peso) de otros monómeros para la extensión de las características del homopolímero no se afectan significativamente.

Los polímeros del propileno que se pueden producir son normalmente sólidos, predominantemente isotácticos, poli- α -olefinas. Los niveles de los productos estereoealeatorios son suficientemente bajos así que se pueden obtener productos útiles sin la separación de estos. Típicamente, los homopolímeros de propileno útiles muestran la cristalinidad del polipropileno y tienen índices isotácticos arriba de 90 y muchas veces arriba de 95. Los copolímeros típicamente tendrán índices isotácticos bajos, típicamente sobre 80-85.

Dependiendo bajo condiciones de polimerización conocidos en el oficio, los polímeros de propileno con índice de fluidez de abajo 1 a arriba 1000 pueden ser producidos en un reactor. Por muchas aplicaciones, los polipropilenos con un MFR de 2 a 100 son típicos. Algunos usos tal como por enlace giratorio pueden usar un polímero con un MFR de 500 a 2000.

Los compuestos de peróxido pueden ser adicionados al etileno o a los polímeros de propileno. Para los polímeros basados en etileno, los peróxidos se pueden utilizar para dar entrecruzamiento en el polímero. Para la preparación de un MFR alto de los polímeros de propileno, los compuestos de peróxido pueden ser adicionados durante la extrusión para controlar la reología para incrementar el índice de fluidez del polímero. El peróxido actúa para romper las cadenas del polímero largas y tiene el efecto de incrementar el MFR y estrechando la distribución del peso molecular (M_w/M_n) o polidispersidad. Un polvo típico del polipropileno del reactor con un MFR de 2 g/10 min mediante el tratamiento de reología controlada con peróxido en una extrusora se puede formar un polímero con un MFR de 20-40. Variando el tipo, la cantidad de, y las condiciones del proceso utilizando, peróxido, el MFR del polímero final puede ser controlado como se conoce en el oficio.

Dependiendo del uso del producto del polímero, las cantidades menores de aditivos son típicamente incorporadas en la formulación del polímero tal como captadores de ácidos, antioxidantes, estabilizadores, y similares. Generalmente, estos aditivos se incorporan en los niveles de aproximadamente 25 a 2000 ppm, típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 ppm, y más típicamente 400 a 1000 ppm, basados en el polímero.

En el uso, polímeros o copolímeros hechos de acuerdo con la invención en la forma de un polvo convencionalmente se componen en aglomerados. Los ejemplos de usos para las composiciones del polímero hechas de acuerdo con la invención incluyen el uso para formar fibras, películas extrusionadas, cintas, redes no tejidas, productos moldeados o termoformados, y similares. Los polímeros pueden ser soplados en películas, o pueden ser utilizados para hacer una variedad de artículos moldeados o extruidos tales como tuberías, y envases tales como botellas o tambores. Paquetes de aditivos específicos para cada aplicación se pueden seleccionar según se conoce en el oficio. Ejemplos de aditivos suplementarios incluyen agentes de deslizamiento, de anti-bloqueo, anti-estática, agentes de desmoldeo, antioxidantes primarios y secundarios, clarificadores, nucleantes, estabilizadores uv, y similares. Las clases de aditivos son bien conocidos en el oficio e incluyen antioxidantes fosfito, hidroxilamina (tal como N, N-dialquil hidroxilamina) y óxido de amina (tal como óxido de amina dialquil metil) antioxidantes, estabilizadores de luz (uv) de tipo amina impedida, estabilizadores fenólicos, estabilizadores benzofuranona, y similares. Varios aditivos de polímero de olefina se describen en las Patentes U.S. 4,318,845, 4,325,863, 4,590,231, 4,668,721, 4,876,300, 5,175,312, 5,276,076, 5,326,802, 5,344,860, 5,596,033, y 5,625,090.

Los rellenos tales como silica, fibras de vidrio, talco, y similares, agentes de nucleación, y colorantes también pueden ser adicionados a las composiciones del polímero como se conoce en el oficio.

La presente invención se ilustra en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

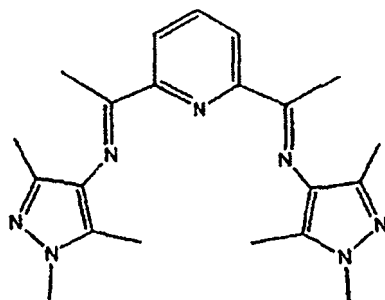
Ejemplo 1

Preparación del "Ligando 1", 2,6-di-[(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)etanimidoil] piridina

Se adicionó ácido acético (glacial, cantidad catalítica) a una solución de diacetilpiridina (1 mmol, 1 eq.) y 4-amino-1,3,5-trimetilpirazol (4 mmol, 4 eq.) en etanol (10 mL, absoluto). La mezcla se sometió a reflujo bajo nitrógeno por 16 horas en un tubo de ensayo que contiene un Soxhlet con dedal suspendido lleno con tamiz molecular activado (3Å). Después de este tiempo la mezcla se concentra bajo presión reducida para dar el producto crudo como un

ES 2 279 870 T3

sólido aceitoso de color naranja. La trituration con éter de petróleo proporciona un sólido coloreado-arenoso que se caracterizó posteriormente por ser el compuesto deseado por IR y espectroscopia ^1H NMR.



Ligando 1

Ejemplo 2

La polimerización del etileno utilizando una mezcla equimolar del Ligando 1 y FeCl_2

En un guantera, el Ligando 1 (0.05 mmol, 18.9 mg) se mezcló con FeCl_2 (0.05 mmol) y se adicionó THF (2.0 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 1 h antes el solvente se retiró bajo vacío para proporcionar un polvo de color verde.

Al polvo se le adicionó tolueno (6.25 mL) para formar una suspensión fina. De la suspensión agitada se transfirió una alícuota de 0.5 mL (0.004 mmol) a un tubo Schlenk y se adicionó una solución de 10% de MAO en tolueno (0.5 mL, 0.75 mmol). La solución resultante de color rosado se diluyó con 20 mL de tolueno y el tubo de Schlenk se pesó antes de ser evacuado y recargado con etileno. La solución se agitó, arriba a un suministro de etileno regulado a una presión de 1 bar, por una duración de 1 hora. Después de este tiempo, el matraz se re-peso antes de apagar la reacción con metanol acidificado. Una ganancia en peso de 4.49 g se registró, correspondiente a una actividad de 1123 g/mmol.h.bar.

El producto del polímero sólido de color blanco se aisló por filtración y se secó durante la noche a 40°C bajo vacío antes de someterse a un análisis NMR y GPC. De los lavados de filtración se aisló la capa orgánica, y se secó sobre MgSO_4 antes de remover los volátiles en vacío. El aceite resultante se sometió a un análisis por GC-MS. El análisis GPC del producto sólido: $M_n = 500$, $M_w = 1500$, PD = 2.8.

Análisis ^{13}C NMR del producto sólido (/1000C): terminales saturados, 19.8; terminales vinilo, 17.4; ramificaciones de etil 1.9; ramificaciones de butil (y alargado) 0.7; internal olefina 0.8

análisis de GC-MS de aceite (olefina, rel. área): C6, 2.55%; C8, 8.07%; C10, 11.10%; C12, 13.16%; C14, 13.55%; C16, 13.04%; C18, 11.63%; C20, 9.26%; C22, 6.79%; C24, 4.92%; C26, 2.27%; C28, 0.49%; C30, no medible.

Ejemplo 3

Copolimerización de Etileno/1-hexeno

La polimerización se realizó exactamente como se describe en el Ejemplo 2, excepto que la solución del catalizador formado inicialmente (0.5 mL de la solución del tolueno que contiene 0.004 mmol del Ligando 1 + 0.5 mL de 10% de MAO en tolueno) se diluyó con 18.6 mL de tolueno y 0.4 mL de 1-hexeno (2% v/v 1-hexeno). La solución resultante se agitó, arriba a un suministro de etileno regulado a una presión de 1 bar, por una duración de 1 hora. Después de este tiempo, se registró una ganancia de peso de 4.79 g, correspondiente a una actividad de 1198 g/mmol.h.bar. La reacción se apagó por la adición de metanol acidificado, y el producto del polímero sólido de color blanco se aisló por filtración y se secó durante la noche a 40°C. El análisis GPC mostró $M_n = 500$, $M_w = 1500$, $M_w/M_n = 2.9$, Mpk = 500. Análisis ^{13}C NMR del producto sólido (/1000C): ramificaciones de etil 2.2; ramificaciones de butil 1.4; olefina interna 2.0

Ejemplo 4

Preparación de 13% de MAO sobre sílica

Se adicionó tolueno (200 mL) a un recipiente que contiene sílica (grado ES70X, calcinada a 200°C durante la noche, 20.5 g después de la calcinación) bajo una atmósfera inerte. La suspensión se agitó mecánicamente y se adicionó MAO (1.5M, 62.1 mmol, 41.4 mL) por medio de una jeringa. La mezcla se agitó por 1 hora a 80°C antes de retirar el exceso de tolueno y secar bajo vacío para obtener 13% peso a peso de MAO sobre sílica en producción cuantitativa.

Ejemplo 5

Preparación de un catalizador soporte

En un vial se pesó 13% de MAO sobre silica (100 mg, preparado de acuerdo con el Ejemplo 4). Luego se le adicionó tolueno al vial (2 mL) para formar una suspensión. En un recipiente separado el Ligando 1 (0.05 mmol, 18.9 mg) se mezcló con FeCl_2 (0.05 mmol) y se adicionó THF (2.0 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 1 h antes del solvente se retiró bajo vacío para proporcionar un polvo de color verde. Al polvo se le adicionó tolueno (6.25 mL) para formar una suspensión fina. De la suspensión agitada una alícuota de 2.75 mL (0.022 mmol de complejo) se transfirió al vial que contiene la suspensión de tolueno de 13% de MAO sobre silica. La mezcla resultante se transfirió a un tubo de Schlenk y se calienta a 80°C bajo nitrógeno por 15 minutos. En reposo, el sólido verde se colocó debajo de un sobrenadante de tolueno incoloro. El solvente se retiró con vacío para proporcionar un polvo de flujo libre de color verde.

Ejemplo 6

La polimerización utilizando un catalizador soporte

En un tubo de Schlenk se pesó el catalizador soporte preparado en el Ejemplo 5 (25 mg, 0.0055 mmol Fe) y se adicionó tolueno (20 mL). Se adicionó el neutralizador (10% de MAO en tolueno, 1.0 mL) y el tubo de Schlenk se evacuó y se re-cargó con etileno. La mezcla luego se agitó bajo una atmósfera de etileno de 1 bar por 1 hora, después de que una ganancia de masa de 3.93 g se registró correspondiente a una actividad de 786 gPE/mmol Fe/h/bar. La reacción se apagó adicionando metanol acidificado, y el producto del polímero sólido de color blanco se aisló por filtración y se secó durante la noche a 40°C. El análisis GPC mostró $M_n = 600$, $M_w = 1600$, $M_w/M_n = 2.7$, $Mpk = 600$. El análisis ^{13}C NMR del producto sólido (/1000C): ramificaciones de etil 2.3; ramificaciones de butil 0.5

Ejemplo 7

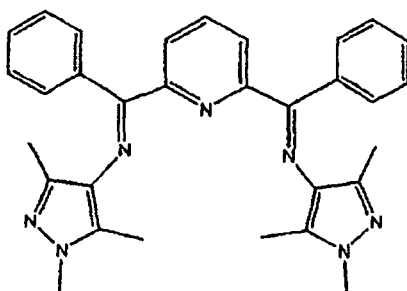
Polimerización del etileno con un Co-complejo del Ligando 1

En una guantera, el Ligando 1 (0.005 mmol) se mezcló con CoCl_2 (0.005 mmol) en THF (1.0 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 1 h antes el solvente se retiró bajo vacío. Al residuo se le adicionó tolueno (1.0 mL) y una solución de 10% de MAO en tolueno (1.0 mL). La solución resultante se agitó bajo un suministro de etileno regulado a 0.6 bar, por una duración de 10 minutos. Después de este tiempo, se registró una ganancia de peso de 0.041 g, correspondiente a una actividad de 70 g/mmol.h.bar

Ejemplo 8

Preparación del "Ligando 2"

El Ligando 2 se preparó utilizando un procedimiento similar a aquel delineado en el Ejemplo 1 para el Ligando 1, utilizando dibenzoilpiridina en lugar de diacetilpiridina. El ligando se encontró que es puro > 90% por el análisis ^1H NMR y IR.

**Ligando 1**

Ejemplo 9

Etileno de polimerización utilizando un complejo de Fe del Ligando 2

Una solución del Ligando 2 (0.5 mL THF solución que contiene 0.005 mmol de Ligando 2) se adicionó a una solución de FeBr_2 (0.5 mL de solución de THF que contiene 0.005 mmol de FeBr_2) para formar una solución de la agitación por 2 horas, el solvente se retiró y el residuo se redisolvió en tolueno (1.5 mL). A esta se le adicionó 10% de

ES 2 279 870 T3

MAO en tolueno (0.5 mL) y la solución resultante se transfirió a un tubo de Schlenk y se diluyó con tolueno (20 mL). El tubo de Schlenk se evacuó y re-cargó con etileno, luego se agitó bajo una atmósfera de 1 bar de etileno por 1 hora. Una ganancia de peso de 3.07 g se registró correspondiente a una actividad de 614 g/mmol.h.b. La reacción se apagó con metanol acidificado y el producto sólido del polímero se aisló por filtración y se secó durante la noche a 40°C. El análisis ^{13}C NMR del producto sólido (/1000C): ramificaciones de etil 1.6; ramificaciones de butil 0.6

Ejemplo 10

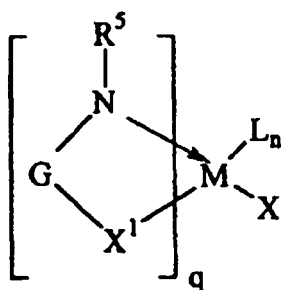
Copolimerización de Etileno/1-hexeno

Una solución del Ligando 2 (0.5 mL THF de solución que contiene 0.005 mmol del Ligando 2) se adicionó a una solución de FeBr_2 (0.5 mL de solución de THF que contiene 0.005 mmol de FeBr_2) para formar una solución verde-oscura. Después de la agitación por 2 horas, el solvente se retiró y el residuo se redisolvió en tolueno (1.5 mL). A esta se le adicionó 10% de MAO en tolueno (0.5 mL) y la solución resultante se transfirió a un tubo de Schlenk y se diluyó con tolueno (20 mL) y se adicionó 1-hexeno (0.5 mL). El tubo de Schlenk se evacuó y re-cargó con etileno, luego se agitó bajo una atmósfera de 1 bar de etileno por 1 hora. Se registró una ganancia de peso de 4.30 g correspondiente a una actividad de 860 g/mmol.h.b.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de polimerización que comprende (1) un complejo de metales que es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe [II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni [II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V [III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV] o Nb[V], ligado mediante un ligando monodentado, bidentado, tridentado o tetradentado, en donde al menos uno de los átomos donantes del ligando es un átomo de nitrógeno sustituido por un sustituyente heterocíclico de cinco miembros unido al átomo de nitrógeno por un átomo de carbono y (2) un compuesto activador.

2. Un catalizador de polimerización que comprende (1) un complejo de la Fórmula (I)



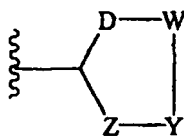
Fórmula I

en donde la estructura $R^5-N-G-X^1$ representa un ligando bidentado, tridentado o tetradentado, en la cual N es un nitrógeno unido a G por un enlace imina; G es un grupo de unión que opcionalmente contiene un tercer o cuarto átomo donante; X^1 es -O o -S si el enlace X^1-M es covalente, o si el enlace X^1-M es dativo X^1 es =S, $-PR^7R^8$, $-PR^8R^9$, $=NR^7$, $=NR^8$, $-NR^7R^8$ o $-NR^8R^9$; R^5 es un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros unido al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; R^7 es un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros unido al nitrógeno o un átomo de fósforo vía un átomo de carbono; y R^8 y R^9 son hidrocarbilo o heterohidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o un sustituyente arilo; M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta [II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o un grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; y L es un grupo unido con un enlace dativo a M, y n es de 0 a 5; q es 1 o 2, y (2) un compuesto activador.

3. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 2 en donde X^1 es $=NR^7$.

4. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 2 o 3 en donde q es 1, y el ligando es bidentado o tridentado.

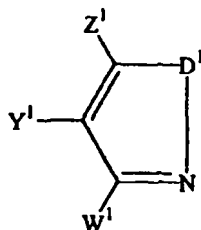
5. Un catalizador como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 en donde R^5 y R^7 cada uno independientemente tiene la estructura



D, W, Y y Z son cada uno independientemente seleccionado de CR, CRR', N, NR, O, S, PR o PRR' donde R y R' son cada uno independientemente H, alquilo C_1-C_{10} , heteroalquilo C_1-C_{10} o arilo C_6-C_{20} o aralquilo, con la condición de que al menos uno de D, W, Y y Z no sea CR o CRR'. Se prefiere que el anillo sea heteroaromático, con dos de D, W, Y y Z es CR, y los otros dos se seleccionan independientemente de N, NR, O o S.

6. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 5 en donde el anillo D, W, Y y Z es heteroaromático, con dos de D, W, Y y Z son CR, y los otros dos son seleccionados independientemente de N, NR, O o S.

7. Un catalizador como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 en donde R^5 y R^7 tienen la siguiente estructura:



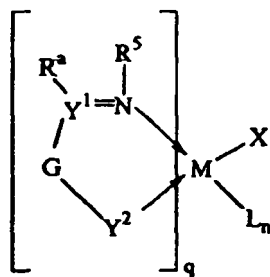
donde D^1 es NR, O o S donde R es H, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} o aralquilo, y dos de W^1 , Y^1 y Z^1 son independientemente H, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} o aralquilo, mientras el tercero se reemplaza por un enlace directo al átomo de nitrógeno para que R^5 o R^7 se unan.

8. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 7 en donde Y^1 se reemplaza por el enlace al átomo de nitrógeno para que R^5 o R^7 se unan.

9. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 7 o 8 en donde W^1 y Z^1 son alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{20} o aralquilo.

10. Un catalizador como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 en donde D^1 es NR.

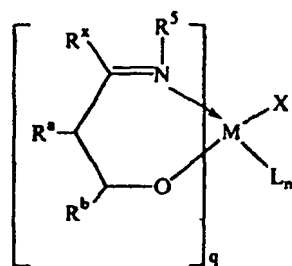
11. Un catalizador de polimerización que comprende (1) un complejo representado por la fórmula general (III)



Fórmula (III)

en donde M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V [II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; Y^1 es C o $P(R^c)$; Y^2 es $-O(R^7)$, - O (en caso que el enlace de O a M sea covalente), $-C(R^b)=O$, $-C(R^b)=N(R^7)$, - $P(R^b)(R^d)=N(R^7)$ o $-P(R^b)(R^d)=O$; R^5 y R^7 son cada uno independientemente sustituyentes heterocíclicos de cinco-miembros unidos al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; R^a , R^b , R^c , R^d cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR^3 donde cada R^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y cualquier adyacente puede estar unido junto para formar un anillo; G es tanto un enlace directo entre Y^1 y Y^2 , como un grupo de unión que opcionalmente contiene un tercer átomo asociado a M cuando q es 1; L es un grupo unido con un enlace dativo a M; n es de 0 a 5; y q es 1 o 2 y (2) un compuesto activador.

12. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 11 en donde el complejo tiene la fórmula (IV)



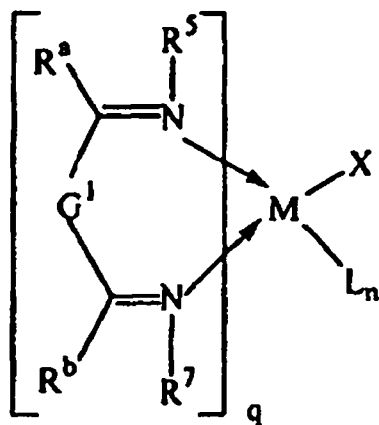
Fórmula (IV)

en donde M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V [II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; R^a, R^b y R^x cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'₃ donde cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y R^a y R^b pueden estar unidos juntos para formar un anillo; R⁵ es un sustituyente heterocíclico de cinco-miembros unido al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; y L es un grupo unido con un enlace dativo a M; n es de 0 to 5; y q es 1 o 2.

13. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 12 en donde el metal M es Ti, Zr, Cr, Ni o Pd.

14. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 12 o 13 en donde R^a y R^b están unidos juntos para formar un sustituyente fenil.

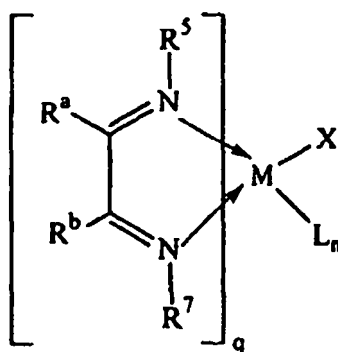
15. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 11 en donde el complejo tiene la Fórmula (V)



Fórmula (V)

en donde R⁵ y R⁷ son cada uno independientemente sustituyentes heterocíclicos de cinco-miembros unidos al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; R^a y R^b cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'₃ donde cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y R^a y R^b pueden estar unidos juntos para formar un anillo; M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr [II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V [III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; L es un grupo unido con un enlace dativo a M; n es de 0 a 5; y q es 1 o 2; y G¹ es un enlace directo entre los dos grupos C=N, o es un grupo de unión que opcionalmente contiene un tercer átomo donante cuando q es 1.

16. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 15 en donde el complejo tiene la Fórmula (V):

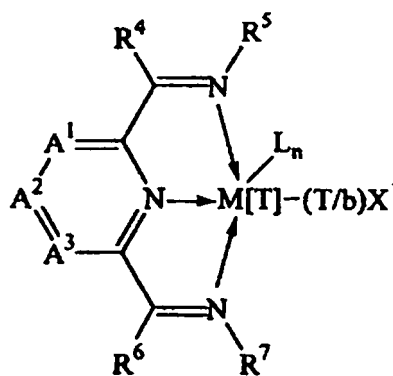


Fórmula (VI)

en donde M es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ta [II], Ta[III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V [II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; R^a y R^b cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 donde cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y R^a y R^b pueden estar unidos juntos para formar un anillo; en donde R_5 y R_7 son cada uno independientemente sustituyentes heterocíclicos de cinco-miembros unidos al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono; y L es un grupo unido con un enlace dativo a M; n es de 0 a 5; y q es 1 o 2.

17. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 16 en donde M es Ni o Pd.

18. Un catalizador de polimerización que comprende (1) un complejo que tiene la siguiente Fórmula (VII)



Fórmula (VII)

en donde M[T] es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Ni[II], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn [IV], Ta[II], Ta [III], Ta[IV], Rh[II], Rh[III], Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Pd[II], Zr[II], Zr [III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf [IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V]; X representa un átomo o grupo unido covalente o iónicamente al metal de transición M; T es el estado de oxidación del metal de transición M y b es la valencia del átomo o un grupo X; A^1 a A^3 son cada uno independientemente N o P o CR, con la condición de que al menos uno sea CR; R, R^4 y R^6 cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 donde cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido; y R^5 y R^7 son cada uno independientemente sustituyentes heterocíclicos de cinco-miembros unidos al átomo de nitrógeno vía un átomo de carbono y (2) un compuesto activador.

19. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 18 en donde A^1 a A^3 son cada uno independientemente CR donde cada R es como se define en la Reivindicación 18.

ES 2 279 870 T3

20. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 18 en donde A^1 y A^3 son ambos N y A^2 es CR.

21. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 18 en donde uno de A^1 a A^3 es N y los otros son independientemente CR.

22. Un catalizador como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21 en donde M es Fe (II), Fe (III) o Co (II).

23. Un catalizador como se reivindica en cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde el átomo o grupo X se selecciona de cloruro, bromuro, hidruro; hidrocarbilo, por ejemplo, metóxido, etóxido, isopropóxido, fenóxido, formato, acetato, benzoato, metil, etil, propil, butil, octil, decil, fenil, bencil, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, tosilo y triflato.

24. Un catalizador como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde L se selecciona de tetrahidrofurano, dietiléter, etanol, butanol, una amina primaria, secundaria o terciaria, o una fosfina.

25. Un catalizador como se reivindica en cualquiera de las precedentes las reivindicaciones en donde el compuesto activador se selecciona de compuestos de organoaluminio y compuestos de hidrocarbilo.

26. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 25 en donde el activador es un alumoxano.

27. Un catalizador como se reivindica en la Reivindicación 25 en donde el activador se selecciona de boroxinas, trimetilboro, trietilboro, dimetilfenilamoniotetra(fenil)borato, tritiltetra(fenil)borato, trifenilboro, dimetilfenilamonio tetra(pentafluorofenil)borato, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil] borato de sodio, $H+(OEt_2)[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato$, tritiltetra(pentafluorofenil)borato y tris(pentafluorofenil) boro.

28. Un catalizador de polimerización como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 en donde el compuesto activador es una sal de un agente oxidante catiónico y de un anión compatible no-coordinado.

29. Un proceso de polimerización o copolimerización de las 1-olefinas, que comprende el contacto del monómero bajo condiciones de polimerización con el catalizador de polimerización reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28.

30. Un proceso como se reivindica en la Reivindicación 29 en donde el monómero comprende uno o más de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metilpenteno-1, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1- trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, y 1- eicoseno.

31. Un proceso como se reivindica en la Reivindicación 29 en donde el monómero comprende uno o más monómeros seleccionados del metil metacrilato, metil acrilato; butil acrilato, acrilonitrilo, acetato de vinilo, y estireno.