(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 989 809**

(51) Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2021 PCT/IB2021/053207**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2021 WO21214629**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2021 E 21721210 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024 EP 4139371**

(54) Título: **Complejos de ciclopentadienil/adamantilfosfinimina de titanio**

(30) Prioridad:

21.04.2020 US 202063012997 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2024

(73) Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A. (100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

(72) Inventor/es:

GAO, XIAOLIANG;
SMILEY-WIENS, JANELLE;
FAN, CHENG;
MOLLOY, BRIAN;
CHISHOLM, P. SCOTT;
CARTER, CHARLES y
GOETTEL, JAMES

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Complejos de ciclopentadienil/adamantilfosfinimina de titanio

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a nuevos complejos de titanio que tienen un ligando de tipo ciclopentadienilo y un ligando de fosfinimina que lleva un resto adamantilo (sin sustituir o sustituido) y sistemas catalizadores de polimerización de olefinas que emplean estos complejos.

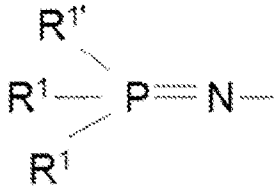
Antecedentes de la técnica

Se desvelan complejos de titanio que tienen un ligando de ciclopentadienilo y un ligando de fosfinimina, y el uso de dichos complejos como catalizadores de polimerización de olefinas, en la Patente de los EE. UU. N.º 6.063.879 (Stephan *et al.*, de NOVA Chemicals International S.A.).

Sumario de la invención

En una realización, la presente divulgación proporciona un complejo que tiene la fórmula $(PI)(Cp)TiL_2$, en donde:

I) PI es un ligando de fosfinimina definido mediante la fórmula:

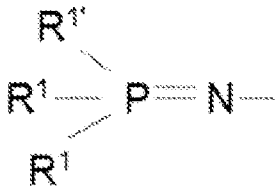


donde N es un átomo de nitrógeno; P es un átomo de fósforo; cada R^1 es adamantilo sin sustituir o adamantilo sustituido; y $R^{1'}$ se selecciona del grupo que consiste en adamantilo sin sustituir, adamantilo sustituido e hidrocarbilo C_1 a C_6;
II) Cp es un ligando de tipo ciclopentadienilo que comprende un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y unido a Ti, anillo que está sin sustituir o puede estar sustituido adicionalmente.
III) cada L es un ligando activable; y
IV) Ti es titanio.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un sistema catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

A) un complejo que tiene la fórmula $(PI)(Cp)TiL_2$, en donde:

I) PI es un ligando de fosfinimina definido mediante la fórmula:



donde N es un átomo de nitrógeno; P es un átomo de fósforo; cada R^1 es adamantilo sin sustituir o adamantilo sustituido; y $R^{1'}$ se selecciona del grupo que consiste en adamantilo sin sustituir, adamantilo sustituido e hidrocarbilo C_1 a C_6;
II) Cp es un ligando de tipo ciclopentadienilo que comprende un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y unido a Ti, anillo que está sin sustituir o puede estar sustituido adicionalmente;
III) cada L es un ligando activable; y
IV) Ti es titanio y

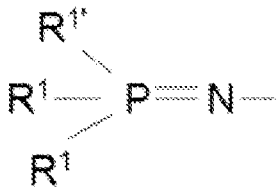
B) un activador.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para la polimerización de olefinas que comprende

poner en contacto una o más alfa olefinas C_2 a C_{10} con un sistema catalizador de polimerización de olefinas en condiciones de polimerización; en donde el sistema catalizador de polimerización de olefinas comprende:

A) un complejo que tiene la fórmula $(PI)(Cp)TiL_2$, en donde:

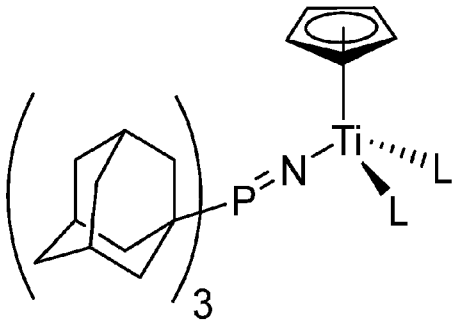
I) PI es un ligando de fosfinimina definido mediante la fórmula:



donde N es un átomo de nitrógeno; P es un átomo de fósforo; cada R^1 es adamantilo sin sustituir o adamantilo sustituido; y $R^{1'}$ se selecciona del grupo que consiste en adamantilo sin sustituir, adamantilo sustituido e hidrocarbilo C_1 a C_6;
II) Cp es un ligando de tipo ciclopentadienilo que comprende un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y unido a Ti, anillo que está sin sustituir o puede estar sustituido adicionalmente;
III) cada L es un ligando activable; y
IV) Ti es titanio y

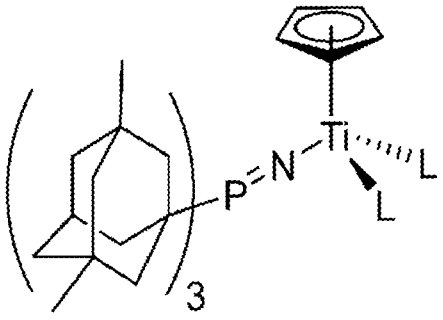
B) un activador.

En una realización, la presente divulgación proporciona un complejo que tiene la fórmula:



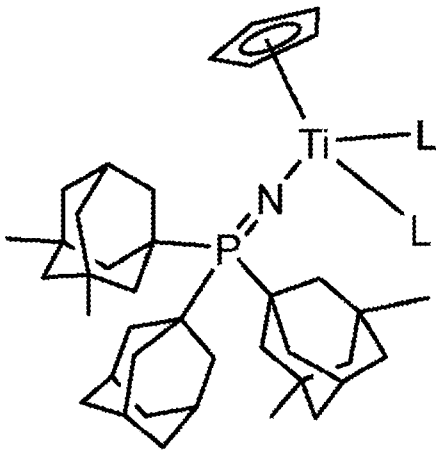
en donde cada L es un ligando activable.

En una realización, la presente divulgación proporciona un complejo que tiene la fórmula:



en donde cada L es un ligando activable.

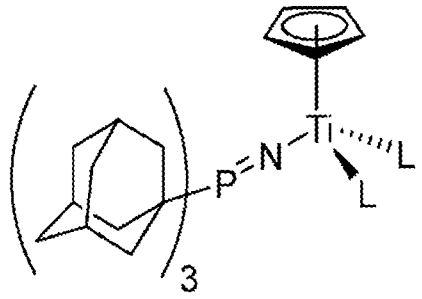
En una realización, la presente divulgación proporciona un complejo que tiene la fórmula:



en donde cada L es un ligando activable.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un sistema catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

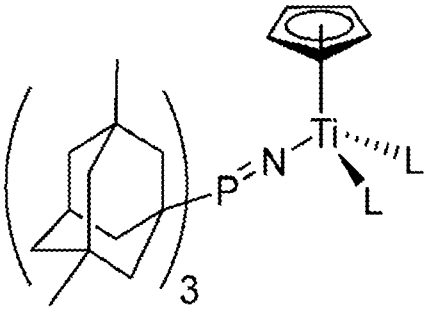
A) un complejo que tiene la fórmula:



en donde cada L es un ligando activable; y
B) un activador.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un sistema catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

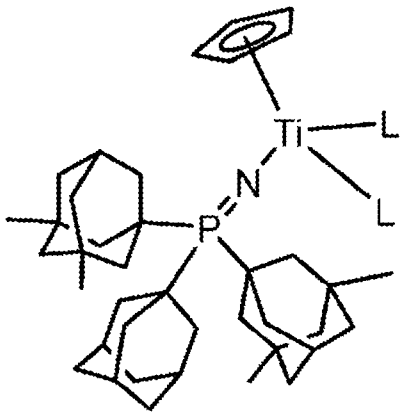
A) un complejo que tiene la fórmula:



en donde cada L es un ligando activable; y
B) un activador.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un sistema catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

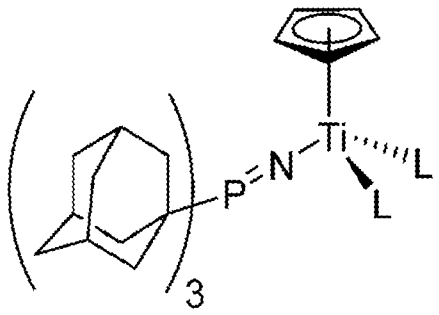
A) un complejo que tiene la fórmula:



en donde cada L es un ligando activable; y
B) un activador.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para la polimerización de olefinas que comprende poner en contacto uno o más de etileno y alfa olefinas C_3 a C_{10} con un sistema catalizador de polimerización de olefinas en condiciones de polimerización; en donde el sistema catalizador de polimerización de olefinas comprende:

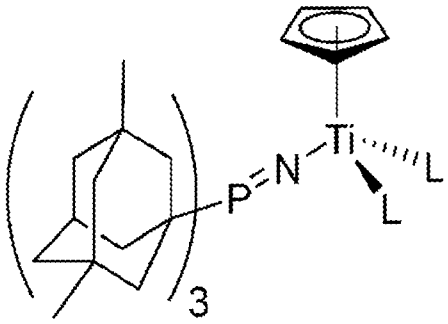
A) un complejo que tiene la fórmula:



en donde cada L es un ligando activable; y
B) un activador.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para la polimerización de olefinas que comprende poner en contacto uno o más de etileno y alfa olefinas C_3 a C_{10} con un sistema catalizador de polimerización de olefinas en condiciones de polimerización; en donde el sistema catalizador de polimerización de olefinas comprende:

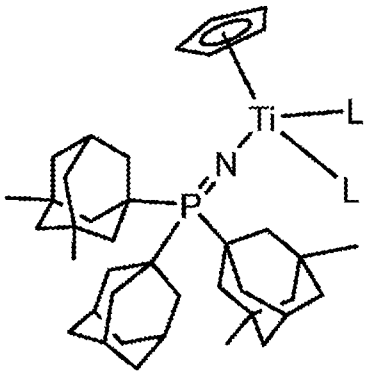
A) un complejo que tiene la fórmula:



en donde cada L es un ligando activable; y
B) un activador.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para la polimerización de olefinas que comprende poner en contacto uno o más de etileno y alfa olefinas C_3 a C_{10} con un sistema catalizador de polimerización de olefinas en condiciones de polimerización; en donde el sistema catalizador de polimerización de olefinas comprende:

A) complejo que tiene la fórmula:



en donde cada L es un ligando activable; y
B) un activador.

En una realización de la divulgación, un activador consiste en una combinación de un aluminoxano y un activador iónico (por ejemplo, borato de tritilo, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$).

En una realización de la divulgación, un activador consiste en una combinación de un compuesto de organoaluminio y un activador iónico (por ejemplo, borato de tritilo, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$).

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la dependencia del peso molecular del polietileno en la relación BHEB/Al para una realización de la presente divulgación y para un ejemplo comparativo.
La Figura 2 muestra la actividad de polimerización de un complejo de la presente divulgación, $Cp(1\text{-}Ad_3PN)TiCl_2$ y para un complejo comparativo, $Cp(tBu_3PN)TiCl_2$.

Descripción de las realizaciones

Como se usa en el presente documento, la expresión "sin sustituir" significa que existen radicales hidrógeno unidos al grupo molecular al que se hace referencia mediante la expresión sin sustituir. El término "sustituido" significa que el grupo al que se hace referencia mediante esta expresión posee uno o más restos que han remplazado uno o más radicales hidrógeno en cualquier posición dentro del grupo; los 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 alquenilo C_2 a C_{10} y combinaciones de los mismos.

Como se usan en el presente documento, las expresiones "hidrocarbilo", "radical hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se refieren a radicales lineales o ramificados, alifáticos, olefínicos, acetilénicos y arílicos (aromáticos) que comprenden hidrógeno y carbono que 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 anulares aromáticas o no aromáticas presentes en su interior.

Como se usan en el presente documento, el término "heteroátomo" incluye cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno que puede unirse a carbono. La expresión "que contiene heteroátomo" o "grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomo" significa que uno o más de un átomos distintos de carbono pueden estar presentes en los grupos hidrocarbilo. Algunos ejemplos no limitantes de átomos distintos de carbono que pueden estar presentes en un grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomo 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.

Como se usan en el presente documento, un "radical alquilo" o "grupo alquilo" incluye radicales de parafina lineales, ramificados y cíclicos que son deficientes en un radical hidrógeno; los ejemplos no limitantes incluyen radicales metilo ($-CH_3$) y etilo ($-CH_2CH_3$). La expresión "radical alquenilo" o "grupo alquenilo" se refiere a hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono que es deficiente en un radical hidrógeno. La expresión "radical alquinilo" o "grupo alquinilo" se refiere a hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos que contienen al menos un triple enlace carbono-carbono que es deficiente en un radical hidrógeno.

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

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.

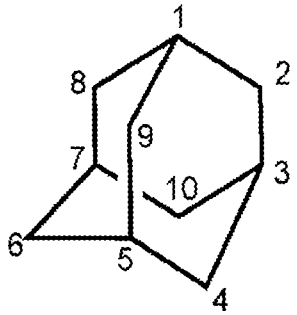
Ligando de adamantilfosfinimina

El ligando de adamantilfosfinimina se define como:



donde N es un átomo de nitrógeno; P es un átomo de fósforo; cada R^1 es adamantilo sin sustituir o adamantilo sustituido y $R^{1'}$ se selecciona del grupo que consiste en adamantilo sin sustituir, adamantilo sustituido e hidrocarbilo C_1 a C_6.

Como referencia, a continuación se proporciona la numeración de un armazón de átomos de carbono de adamantilo, en un resto adamantilo sin sustituir o sustituido, como se menciona en la presente divulgación:



En una realización de la divulgación, la expresión "adamantilo sin sustituir", como se usa en la presente divulgación, tiene un significado estrecho: se restringe a la estructura de jaula de hidrocarburo bien conocida que contiene 10 átomos de carbono y excluye el adamantilo "sustituido". Por lo tanto, la expresión adamantilo sin sustituir como se usa en el presente documento excluye las estructuras de jaula que contienen más de 10 átomos de carbono y también excluye las estructuras que contienen átomos distintos de átomos de carbono e hidrógeno. Los expertos en la materia apreciarán que existen dos isómeros de adamantilo sin sustituir, en concreto, 1-adamantilo (donde el resto adamantilo está unido desde un átomo de carbono terciario al átomo de fósforo del ligando de fosfinimina) y 2-adamantilo (donde el resto adamantilo está unido desde un átomo de carbono secundario al átomo de fósforo del ligando de fosfinimina).

En una realización, cada uno de los grupos adamantilo sin sustituir en el ligando de fosfinimina es 1-adamantilo.

En una realización de la divulgación, la expresión "adamantilo sustituido", como se usa en la presente divulgación, significa que el adamantilo tiene colgando de su armazón de 10 átomos de carbono, uno o más sustituyentes. Los expertos en la materia apreciarán que existen dos isómeros de un adamantilo sustituido, es decir, 1-adamantilo sustituido (donde el resto adamantilo sustituido está unido desde un átomo de carbono terciario al átomo de fósforo del ligando de fosfinimina) y 2-adamantilo sustituido (donde el resto adamantilo sustituida está unido desde un átomo de carbono secundario al átomo de fósforo del ligando de fosfinimina).

En una realización, cada uno de los grupos adamantilo sustituidos en el ligando fosfinimina es un 1-adamantilo sustituido.

En una realización de la divulgación, un adamantilo sustituido tiene uno o más grupos hidrocarbilo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un adamantilo sustituido tiene uno o más grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un adamantilo sustituido tiene uno o más grupos haluro sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un adamantilo sustituido tiene uno o más grupos alquilo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un adamantilo sustituido tiene uno o más grupos arilo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un adamantilo sustituido tiene uno o más grupos metilo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un 1-adamantilo sustituido tiene uno o más grupos hidrocarbilo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un 1-adamantilo sustituido tiene uno o más grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un 1-adamantilo sustituido tiene uno o más grupos haluro sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un 1-adamantilo sustituido tiene uno o más grupos alquilo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un 1-adamantilo sustituido tiene uno o más grupos arilo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un 1-adamantilo sustituido tiene uno o más grupos metilo sustituyentes.

En una realización de la divulgación, un 1-adamantilo sustituido tiene un grupo metilo sustituyente en la posición 3 y en la posición 5.

En una realización de la divulgación, un 1-adamantilo sustituido tiene un grupo metilo sustituyente en la posición 3, la posición 5 y la posición 7.

En una realización, cada R^1 es un adamantilo sin sustituir.

En una realización, cada R^1 es un adamantilo sustituido.

En una realización, cada R^1 es un 1-adamantilo sin sustituir.

En una realización, cada R^1 es un 1-adamantilo sustituido.

En una realización, cada R^1 es un 1-adamantilo sustituido que tiene un grupo metilo sustituyente en la posición 3 y la posición 5.

En una realización, cada R^1 es un 1-adamantilo sustituido que tiene un grupo metilo sustituyente en la posición 3, la posición 5 y la posición 7.

En una realización, $R^{1'}$ es un adamantilo sin sustituir.

En una realización, $R^{1'}$ es un adamantilo sustituido.

En una realización, $R^{1'}$ es un 1-adamantilo sin sustituir.

En una realización, $R^{1'}$ es un 1-adamantilo sustituido.

En una realización, $R^{1'}$ es un 1-adamantilo sustituido que tiene un grupo metilo sustituyente en la posición 3 y la posición 5.

En una realización, $R^{1'}$ es un 1-adamantilo sustituido que tiene un grupo metilo sustituyente en la posición 3, la posición 5 y la posición 7.

En una realización, $R^{1'}$ es un hidrocarbilo C_1 a C_6.

Ligando de tipo ciclopentadienilo

Los ligandos de tipo ciclopentadienilo comprenden un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y unido al metal, anillo qué está sin sustituir o puede estar adicionalmente sustituido (en ocasiones denominados en forma abreviada ligandos Cp). Los ligandos de tipo ciclopentadienilo incluyen ciclopentadienilo sin sustituir, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sin sustituir, indenilo sustituido, fluorenilo sin

sustituir y fluorenilo sustituido. También se contemplan versiones hidrogenadas de ligandos de indenilo y fluorenilo para su uso en la presente divulgación, siempre que el anillo de cinco carbonos que se une al metal mediante unión eta-5 (o en algunos casos eta-3) permanezca intacto. Una lista de ejemplo de sustituyentes para un ligando de tipo ciclopentadienilo incluye el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-10} (radical hidrocarbilo que puede estar sin sustituir o sustituido adicionalmente, por ejemplo, por un haluro y/o un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, un radical hidrocarbilo C_{1-10} sustituido adecuado es un grupo pentafluorobencilo tal como $-CH_2C_6F_5$); un radical alquilo C_{1-4}; un radical alcoxi C_{1-8}; un radical arilo o ariloxi C_{6-10}; un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8}; un radical fosfuro que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8}; radicales sililo de fórmula $-Si-(R)_3$ en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8}, y radicales arilo o ariloxi C_{6-10}; radicales siloxi y un radical germanilo de fórmula $-Ge(R')_3$, en donde R' es como se ha definido directamente anteriormente. Los ligandos de tipo ciclopentadienilo también pueden contener restos heterocíclicos o grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos.

En una realización de la divulgación, el ligando de tipo ciclopentadienilo es pentametilciclopentadienilo.

En una realización de la divulgación, el ligando de tipo ciclopentadienilo es penta (n-propil)ciclopentadienilo.

En una realización de la divulgación, el ligando de tipo ciclopentadienilo es ciclopentadienilo.

En una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo es tetrametil(pentafluorobencil)ciclopentadienilo, $CpMe_4(CH_2C_6F_5)$.

En una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo es (pentafluorobencil)ciclopentadienilo, $Cp(CH_2C_6F_5)$.

En una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo es tetrametil(3,5-*terc*-butilfenil)ciclopentadienilo, $CpMe_4$(-3,5-t-Bu_2-C_6H_3).

En una realización de la divulgación, el ligando de tipo ciclopentadienilo es 1,2,3-trimetil-4-fenil-4-hidrociclopent[b]indolilo.

Ligando activable

La expresión "ligando activable" se refiere a un ligando que puede activarse mediante un cocatalizador (también denominado "activador"), para facilitar la polimerización de olefinas. Un ligando L activable puede escindirse del centro metálico M del catalizador a través de una reacción de protonolisis o abstraerse del centro metálico M mediante compuestos activadores catalíticos ácidos o electrófilos adecuados (también conocidos como compuestos "cocatalizadores") respectivamente, cuyos ejemplos se describen a continuación. El ligando activable L también puede transformarse en otro ligando que se escinde o se abstrae del centro metálico M (por ejemplo, un haluro puede convertirse en un grupo alquilo). Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, las reacciones de protonólisis o abstracción generan un centro metálico "catiónico" activo que puede polimerizar olefinas. En realizaciones de la presente divulgación, el ligando activable, L, 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}; un radical óxido de arilo C_{6-10}, cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo pueden estar sin sustituir o sustituidos adicionalmente con un átomo de halógeno, un radical alquilo C_{1-8}, un radical alcoxi C_{1-8}, un radical arilo o ariloxi C_{6-10}; un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8}; un radical fosfido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8}. También pueden unirse dos ligandos L activables entre sí y formar, por ejemplo, un ligando dieno sustituido o sin sustituir (por ejemplo, 1,3-dieno); o un grupo que contiene un heteroátomo deslocalizado tal como un grupo acetato.

El número de ligandos activables depende de la valencia del metal y de la valencia del ligando activable. En algunas realizaciones, los catalizadores de fosfinimina preferentes se basan en metales del grupo 4 en su estado de oxidación más elevado (es decir, 4^+). Los ligandos activables particularmente adecuados son monoaniónicos tales como un haluro (por ejemplo, cloruro) o un hidrocarbilo (por ejemplo, metilo, bencilo).

En algunos casos, el metal del catalizador de fosfinimina puede no estar en el estado de oxidación más elevado. Por ejemplo, un componente de titanio (III) contendría solo un ligando activable.

En una realización de la divulgación, el ligando activable, L es metilo.

En una realización de la divulgación, el ligando activable, L es bencilo ("Bn" para abreviar).

En una realización de la divulgación, el ligando activable, L es cloruro.

El activador

En la presente divulgación, el complejo se usa en combinación con al menos un activador (o "cocatalizador") para

formar un sistema catalizador de polimerización activo para la polimerización de olefinas. Los activadores (es decir, cocatalizadores) incluyen cocatalizadores activadores iónicos y cocatalizadores de aluminoxano y pueden incluir, en algunas realizaciones, compuestos de organoaluminio como cocatalizadores.

En una realización, el activador comprende uno o más de los siguientes: un compuesto de aluminoxano, un activador iónico, un compuesto de organoaluminio. Opcionalmente, puede usarse un fenol impedido en combinación con un compuesto de aluminoxano o un compuesto de organoaluminio.

En una realización de la divulgación, el activador es un compuesto de organoaluminio y un activador iónico. En una realización de la divulgación, el activador es un compuesto de aluminoxano y un activador iónico. En una realización de la invención, el activador es un activador iónico.

En una realización de la divulgación, el activador se selecciona del grupo que consiste en un aluminoxano; un compuesto de organoaluminio; un activador iónico; y mezclas de los mismos.

Aluminoxano (también conocido como Alquilaluminoxano)

El activador utilizado para activar el catalizador de polimerización de sitio único puede ser cualquier activador adecuado que incluya uno o más activadores seleccionados del grupo que consiste en alquilaluminoxanos y activadores iónicos, opcionalmente junto con un agente alquilante. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, los alquilaluminoxanos son compuestos de aluminio complejos de fórmula: $R^4{}_2Al^1O(R^4Al^1O)_mAl^1R^4{}_2$, en donde cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo $C_{1\text{-}20}$ y m es de 3 a 50. Opcionalmente, puede añadirse un fenol impedido al alquilaluminoxano 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 alquilaluminoxano, es un radical metilo y m es de 10 a 40.

Los alquilaluminoxanos se usan normalmente en exceso molar sustancial en comparación con la cantidad del metal de transición del grupo 4 en el catalizador de sitio único. Las relaciones molares de Al^1:metal de transición del grupo 4 son de 5:1 a aproximadamente 10.000:1, tal como aproximadamente de 30:1 a 500:1.

Es bien sabido en la técnica, que el alquilaluminoxano puede desempeñar funciones dobles tanto como alquilante como activador. Por lo tanto, un activador de alquilaluminoxano con frecuencia 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 metal del grupo 4 del catalizador de sitio único (es decir, un activador iónico). En este contexto, el activador puede elegirse de entre uno o más de alquilaluminoxano y/o un activador iónico.

Cuando está presente, el agente alquilante puede seleccionarse del grupo que consiste en $(R^*)_pMgX^2{}_{2\text{-}p}$, en donde X^2 es un haluro y cada R* se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo $C_{1\text{-}10}$ y p es 1 o 2; R*Li, en donde R* es como se ha definido anteriormente, $(R^*)_qZnX^2{}_{2\text{-}q}$, en donde R* es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno y q es 1 o 2; $(R^4)_sAl^2X^2{}_{3\text{-}s}$, en donde R* es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. En algunas realizaciones, R* es un radical alquilo $_{1\text{-}4}$ y X^2 es cloro. Los compuestos disponibles en el mercado incluyen trietilaluminio (TEAL), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dibutil magnesio ($(Bu)_2Mg$) y butil etil magnesio (BuEtMg o BuMgEt).

Compuesto de organoaluminio

En una realización, los compuestos de organoaluminio se definen mediante la fórmula:

$$Al(R^3)_m(OR^3)_n(X)_p$$

en donde R^3 y R^3 son cada uno independientemente grupos hidrocarbilo C_1 a C_{20}; X es un haluro; m + n + p = 3; y m ≥ 1.

En una realización de la divulgación, el compuesto organoaluminio utilizado se define mediante la fórmula:

$$AlR^4{}_x(OR^5)_y$$

en donde x es de 1 a 3, x + y = 3, R^4 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} y R^5 es un grupo alquilo o uno arilo.

En realizaciones particulares, los compuestos de organoaluminio incluyen etóxido de trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-octilaluminio y dietilaluminio.

Activador iónico

El activador iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en: (i) compuestos de 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 sin sustituir 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 sin sustituir o sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de 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}; (ii) compuestos de fórmula $[(R^8)_tZH]^+[B(R^6)_4]^-$, 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 sin sustituir o sustituido con hasta tres radicales alquilo C_{1-4} o un R^8 tomado junto con un átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R^6 es como se ha definido anteriormente; y (iii) compuestos de fórmula $B(R^6)_3$, en donde R^6 es como se ha definido anteriormente.

En algunas realizaciones, 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 (por ejemplo, $PhR^8_2NH^+$, que está sustituido con dos radicales R^8, tales como, por ejemplo, dos radicales alquilo C_{1-4}).

Los ejemplos de compuestos capaces de ionizar el catalizador de sitio iónico incluyen los siguientes compuestos: trietilamonio tetra(fenil)boro, tripropilamonio tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro, trimetilamonio tetra(p-tolil)boro, trimetilamonio tetra(o-tolil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tripropilamonio tetra (o,p-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, 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-butilboro, N,N-2,4,6-pentametilanilinio tetra(fenil)boro, di-(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro, diciclohexilamonio tetra (fenil)boro, trifenilfosfonio tetra)fenil)boro, tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, tetraquispentafluorofenil borato de tropilio, tetraquispentafluorofenil borato de trifenilmetilio, tetraquispentafluorofenil borato de benceno (diazonio), feniltrispentafluorofenil borato de tropilio, fenil-trispentafluorofenil borato de trifenilmetilio, feniltrispentafluorofenil borato de benceno (diazonio), 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 en el mercado que son capaces de ionizar el metal del grupo 4 del catalizador de sitio único incluyen:

borato de N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenilo ("$[Me_2NHPh][B(C_6F_5)_4]$"); tetraquispentafluorofenil borato de trifenilmetilio ("$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$"); y trispentafluorofenil boro y MAO (metilaluminoxano) y MMAO (metilaluminoxano modificado).

Los compuestos activadores iónicos pueden usarse en cantidades que proporcionan una relación molar del metal de transición del grupo 4 al boro que será de 1:1 a 1:6. Opcionalmente, pueden usarse mezclas de alquilaluminoxanos y activadores iónicos como activadores en el catalizador de polimerización.

Fenol impedido

Los ejemplos no limitantes de fenoles impedidos que pueden emplearse en algunas realizaciones de la presente invención incluyen antioxidantes fenólicos butilados, hidroxitolueno butilado, 2,6-di-tercbutil-4-etil fenol, 4,4'-metilenebis (2,6-di-terc-butilfenol), 1,3, 5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)benceno y propionato de octadecil-3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenilo).

Sistema catalizador

El precursor de catalizador, el activador o toda la composición de catalizador puede impregnarse en un soporte sólido e inerte, en forma líquida tal como una solución, dispersión o líquido puro, secada por pulverización, en forma de prepolímero o formada *in situ* durante la polimerización.

En el caso de una composición de catalizador soportada, la composición de catalizador puede impregnarse o depositarse sobre la superficie de un sustrato inerte tal como sílice, arcilla, negro de carbón, polietileno, policarbonato, poliestireno reticulado poroso, polipropileno reticulado poroso, alúmina, torina, circonia o haluro de magnesio (por ejemplo, dicloruro de magnesio), de manera que la composición de catalizador esté entre el 0,1 y el 90 por ciento en peso del peso total de la composición de catalizador y el soporte.

Proceso de polimerización

En general, la composición de catalizador puede usarse para la polimerización de olefinas mediante cualquier proceso en suspensión, solución, suspensión o fase gaseosa, usando equipos y condiciones de reacción conocidos, y no se limita a ningún tipo específico de sistema de reacción. En general, las temperaturas de polimerización de olefinas varían de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 200 °C a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. Los procesos de polimerización en suspensión o en solución pueden utilizar presiones subatmosféricas o superatmosféricas y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 110 °C. En la patente de los EE. UU. N.° 3.324.095 se describe un sistema de reacción de polimerización en fase líquida útil. Los sistemas de reacción en fase líquida generalmente comprenden un recipiente de reactor al que se le añaden monómero de olefina y composición de catalizador, y que contiene un medio de reacción líquido para disolver o suspender la poliolefina. El medio de reacción líquido puede consistir en el monómero líquido a granel o un hidrocarburo líquido inerte que no es reactivo en las condiciones de polimerización empleadas. Aunque un hidrocarburo líquido inerte de este tipo no necesita actuar como disolvente para la composición de catalizador o el polímero obtenido mediante el proceso, por lo general sirve como disolvente para los monómeros empleados en la polimerización. Entre los hidrocarburos líquidos inertes adecuados para este fin se encuentran isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno y similares. El contacto reactivo entre el monómero de olefina y la composición de catalizador debe mantenerse mediante removido o agitación constante. El medio de reacción que contiene el producto de polímero de olefina y el monómero de olefina sin reaccionar se retira del reactor de forma continua. El producto de polímero de olefina se separa y el monómero de olefina sin reaccionar y el medio de reacción líquido se reciclan en el reactor.

Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización de olefina que comprende poner en contacto uno o más de etileno y alfa olefinas C_3 a C_{10} con el sistema catalizador de polimerización de olefinas descrito en el presente documento en condiciones de polimerización.

Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización de olefina que comprende poner en contacto uno o más de etileno y alfa olefinas C_3 a C_{10} con el sistema catalizador de polimerización de olefinas descrito en el presente documento en condiciones de polimerización en fase de solución.

Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto etileno y una o más olefinas seleccionadas del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno con el sistema catalizador de polimerización de olefinas descrito en el presente documento en condiciones de polimerización.

Una realización de la divulgación es un proceso de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto etileno y una o más olefinas seleccionadas del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno con el sistema catalizador de polimerización de olefinas descrito en el presente documento en condiciones de polimerización en fase de solución.

Polimerización en fase gaseosa

Cuando se emplea polimerización en fase gaseosa, las presiones pueden estar en el intervalo de 7 a 6895 kPa (de 1 a 1000 psi), tal como de 340 a 2760 kPa (de 50 a 400 psi), por ejemplo, de 689 a 2070 kPa (de 100 a 300 psi), y temperaturas en el intervalo de 30 °C a 130 °C, por ejemplo, de 65 °C a 110 °C. Los sistemas de reacción en fase gaseosa en lecho fluido o agitado son particularmente útiles. En general, un proceso convencional de lecho fluido en fase gaseosa se realiza haciendo pasar continuamente una corriente que contiene uno o más monómeros de olefina a través de un reactor de lecho fluido en condiciones de reacción y en presencia de una composición catalizadora a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en estado de suspensión. Una corriente que contiene monómero sin reaccionar se extrae del reactor de forma continua, se comprime, se enfría, opcionalmente se condensa total o parcialmente como se desvela en las Patentes de los EE. UU. N.º 4.588.790 y 5.462.999, y se recicla al reactor. El producto se retira del reactor y se añade monómero de reposición a la corriente de reciclaje. Según se desee para el control de temperatura del sistema, también puede haber presente en la corriente de gas cualquier gas inerte para la composición catalizadora y los reactivos.

La polimerización puede realizarse en un único reactor o en dos o más reactores en serie y se realiza sustancialmente en ausencia de venenos para el catalizador. Los compuestos organometálicos pueden emplearse como agentes secuestrantes de venenos para aumentar la actividad del catalizador. Son ejemplos de agentes secuestrante los alquilos metálicos, incluyendo los alquilos de aluminio, tales como triisobutilaluminio.

Pueden incluirse en el proceso adyuvantes convencionales, a condición de que no interfieran con el funcionamiento de la composición de catalizador en la formación de la poliolefina deseada. Puede usarse hidrógeno o un hidruro metálico o no metálico (por ejemplo, un hidruro de sililo) como agente de transferencia de cadena en el proceso. Puede usarse hidrógeno en cantidades de hasta aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de alimentación total de monómero.

Los polímeros de olefina que pueden producirse de acuerdo con la divulgación incluyen, pero sin limitación,

homopolímeros de etileno, homopolímeros de alfa-olefinas superiores lineales o ramificadas que contienen de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono e interpolímeros de etileno y dichas alfa-olefinas superiores, con densidades que varían de aproximadamente 0,86 a aproximadamente 0,96. Las alfa-olefinas superiores adecuadas incluyen, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. Los polímeros de olefina de acuerdo con la divulgación también pueden basarse en o contener dienos conjugados o no conjugados, tales como dienos hidrocarbonados lineales, ramificados o cíclicos que tengan de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, por ejemplo, de 4 a 12 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 5-vinil-2-norborneno, 1,7-octadieno, vinil ciclohexeno, diciclopentadieno, butadieno, isobutileno, isopreno, etilideno norborneno y similares. También pueden polimerizarse de acuerdo con la presente divulgación compuestos aromáticos que tienen insaturación de vinilo tales como estireno y estirenos sustituidos, y monómeros polares de vinilo tales como acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico, acetato de vinilo, ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, trialquilsilanos de vinilo y similares. Los polímeros de olefina específicos que pueden fabricarse de acuerdo con la divulgación incluyen, por ejemplo, polietileno, polipropileno, cauchos de etileno/propileno (EPR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), polibutadieno, poliisopreno y similares.

Polimerización en fase de suspensión

Se describen descripciones detalladas de los procesos de polimerización en suspensión ampliamente en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, la polimerización de la forma de partícula, o un proceso en suspensión donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución se describe en la Patente de los EE. UU. N.º 3.248.179. Los procesos en suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado. Otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en la Patente de los EE. UU. N.º 4.613.484.

Los procesos en suspensión se realizan en presencia de un diluyente hidrocarbonado, tal como un alcano (incluyendo isoalcanos), un aromático o un cicloalcano. El diluyente puede ser también el comonómero de alfa-olefina utilizado en copolimerizaciones. Los diluyentes de alcano incluyen propano, butanos, (es decir, butano normal y/o isobutano), pentanos, hexanos, heptanos y octanos. Los monómeros pueden ser solubles en (o miscibles con) el diluyente, pero no el polímero (en condiciones de polimerización). La temperatura de polimerización puede ser de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 200 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de polimerización es inferior a aproximadamente 120 °C, por ejemplo, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 100 °C. La temperatura de reacción se selecciona de manera que se produzca un copolímero de etileno en forma de partículas sólidas. La presión de reacción está influida por la elección del diluyente y la temperatura de reacción. Por ejemplo, las presiones pueden variar de 1500 a 4600 kPa (aproximadamente 220 a 660 psi o aproximadamente 15 a aproximadamente 45 atmósferas) cuando se usa isobutano como diluyente hasta aproximadamente el doble (es decir, de 3000 a 9100 kPa, aproximadamente 440 a 1300 psi o aproximadamente 30 a 90 atmósferas) cuando se usa propano (véase, por ejemplo, la Patente de los EE. UU. N.º 5.684.097). La presión en un proceso en suspensión debe mantenerse suficientemente alta para mantener al menos parte del monómero de etileno en la fase líquida. La reacción normalmente tiene lugar en un reactor de bucle cerrado encamisado que tiene un agitador interno (por ejemplo, un impulsor) y al menos una pata de sedimentación. El catalizador, los monómeros y los diluyentes se alimentan al reactor en forma de líquidos o suspensiones. La suspensión circula a través del reactor y la camisa se usa para controlar la temperatura del reactor. A través de una serie de válvulas de descarga, la suspensión entra en una pata de sedimentación y después se descarga a presión para evaporar instantáneamente el diluyente y los monómeros sin reaccionar y recuperar el polímero, generalmente en un ciclón. El diluyente y los monómeros sin reaccionar se recuperan y se reciclan de nuevo al reactor.

Polimerización en fase de solución

Los procesos en solución para la copolimerización de etileno y una alfa olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son bien conocidos en la materia. Estos procesos se realizan en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, normalmente un hidrocarburo C_{5-12} que puede estar sin sustituir o sustituido con un grupo alquilo C_{1-4}, tal como pentano, metilpentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Un ejemplo de un disolvente adecuado que está disponible en el mercado es ISOPAR® E (disolvente alifático C_{8-12}, Exxon Chemical Co.).

En general, un proceso de polimerización en solución puede usar uno, dos (o más) reactores de polimerización.

En una realización, la temperatura de polimerización en al menos un CSTR (reactor de tanque agitado continuo) es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 280 °C (por ejemplo, de aproximadamente 120 °C a 220 °C) y un reactor tubular funciona a una temperatura ligeramente superior. Puede añadirse alimentación fría (es decir, disolvente y/o monómero enfriado) al o los CSTR. La entalpía de polimerización calienta el reactor. La solución de polimerización que sale del reactor puede estar más de 100 °C más caliente que la temperatura de alimentación del reactor. La eficiencia de agitación en el CSTR puede determinarse midiendo la temperatura del reactor en varios puntos diferentes. La mayor diferencia de temperatura (es decir, entre las mediciones de temperatura más caliente y más fría)

se describe como el gradiente de temperatura interna del reactor de polimerización. Un CSTR muy bien mezclado tiene un gradiente de temperatura interna máxima de menos de 10 °C. Un sistema agitador de ejemplo se describe en la Patente de los EE. UU. N.º 6.024.483, cedida en común. En algunas realizaciones, las presiones adecuadas son de aproximadamente 3450 kPa a 55160 kPa (aproximadamente 500 psi a 8.000 psi). En algunas realizaciones, el proceso de reacción preferido es un "proceso de presión media", lo que significa que la presión en cada reactor es inferior a aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 41.000 kiloPascales o kPa), por ejemplo, de aproximadamente 10.000 kPa a 21.000 psi (aproximadamente 1.500-3.000 kPa).

Si se emplea más de un CSTR, puede añadirse un catalizador a cada uno de los CSTR con el fin de mantener una alta velocidad del reactor. El catalizador utilizado en cada CSTR puede ser el mismo o diferente, pero generalmente se prefiere usar el mismo tipo de catalizador en cada CSTR. En algunas realizaciones, al menos el 60 % en peso del etileno alimentado al uno o más CSTR se polimeriza a polietileno en el uno o más CSTR. Por ejemplo, al menos el 70 % en peso del etileno alimentado al uno o más CSTR puede polimerizarse a polietileno en el uno o más CSTR.

Si se desea usar un sistema catalizador mixto en el que un catalizador es un catalizador de sitio único y el otro catalizador es un catalizador Ziegler-Natta (Z/N), después, el catalizador de sitio único puede emplearse en el primer CSTR y el catalizador Z/N puede emplearse en el segundo CSTR.

También puede emplearse un reactor tubular que esté conectado a la descarga del al menos un CSTR. Si se usan dos CSTR en serie, entonces el reactor tubular recibe la descarga del segundo CSTR.

La expresión "reactor tubular" pretende expresar su significado convencional: en concreto, un tubo simple. El reactor tubular de esta divulgación tendrá una relación de longitud/diámetro (L/D) de al menos 10/1. El reactor tubular no se agita. El reactor tubular puede funcionar adiabáticamente. Por lo tanto, a medida que progresa la polimerización, el comonómero restante se consume cada vez más y la temperatura de la solución aumenta (ambas cosas mejoran la eficacia de la separación del comonómero restante de la solución de polímero). El aumento de temperatura a lo largo del reactor tubular puede ser superior a 3 °C (es decir, que la temperatura de descarga desde el reactor tubular sea al menos 3 °C mayor que la temperatura de descarga desde el CSTR que alimenta el reactor tubular).

Opcionalmente, el reactor tubular también puede tener puertos de alimentación para catalizador adicional, cocatalizador, comonómero y/o agente de telomerización (tal como hidrógeno). Sin embargo, en algunas realizaciones, preferentemente no se añade ningún catalizador adicional al reactor tubular.

El volumen total del reactor tubular puede ser al menos un 10 % del volumen del al menos un CSTR, especialmente del 30 % al 200 % (para mayor claridad, si el volumen del CSTR es de 1000 litros, entonces el volumen del reactor tubular es de al menos 100 litros; por ejemplo, de 300 a 2.000 litros).

Adición de monómeros y disolvente

Los monómeros adecuados para copolimerización con etileno incluyen alfa olefinas C_{3-12} que están sin sustituir o están sustituidas con hasta dos radicales alquilo C_{1-6}. Son ejemplos ilustrativos no limitantes de dichas alfa-olefinas uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno; así como mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se prefiere octeno-1.

En una realización, los monómeros se disuelven/dispersan en el disolvente antes alimentarse al primer CSTR (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 u otras impurezas polares. La purificación de la materia prima sigue prácticas convencionales en la técnica, por ejemplo, tamices moleculares, lechos de alúmina y catalizadores de eliminación de oxígeno, se usan para la purificación de monómeros. El propio disolvente (por ejemplo, metil pentano, ciclohexano, hexano o tolueno) también puede tratarse de forma similar.

En general, los componentes del catalizador pueden mezclarse previamente en el disolvente para la reacción o alimentarse como corrientes separadas a cada reactor.

En algunos casos, puede ser deseable premezclar para proporcionar un tiempo de reacción para los componentes del catalizador antes de entrar al primer CSTR. Esta técnica de "mezcla en línea" se describe en la bibliografía de patentes (en particular, la patente de los EE. UU. N.º 5.589.555, emitida el 31 de diciembre de 1996 a DuPont Canadá Inc.).

El tiempo de permanencia en cada reactor dependerá del diseño y de la capacidad del reactor. En general, los reactores pueden funcionar en condiciones para lograr una mezcla completa de los reactivos. Como se ha indicado anteriormente, los reactores de polimerización se disponen en serie (es decir, la solución del al menos un CSTR se transfiere al reactor tubular).

Ejemplos

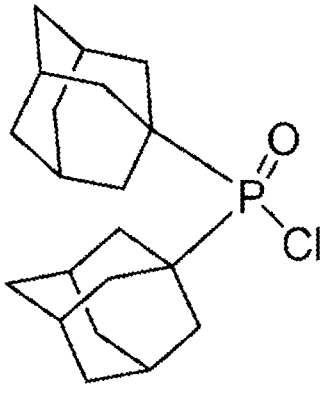
Métodos experimentales generales

Todas las reacciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno purificado usando técnicas convencionales de Schlenk o en una caja de guantes con atmósfera inerte. Todos los disolventes se purificaron mediante el sistema descrito (Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen R. K.; Timmers, *F. J. Organometallics* 1996, 15, 1518-1520; D. Bradley G. Williams y Michelle Lawton, *J. Organic Chemistry*, 2010, 75, 8351-8354) y después se almacenaron sobre tamices moleculares activados en un matraz Kontes o en una caja de guantes con atmósfera inerte (es decir, pentano, heptano, tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano). Se usó cloroformo tal como se recibió de Sigma Aldrich. Se destilaron metanol anhidro y etanol del sodio. Se usaron cloruro de fósforo, adamantano, cloruro de aluminio, hidruro de litio y aluminio, sulfonato de plata y trifluorometano, 1-adamantol, trifluorometano sulfonato de trimetilsililo y tricloruro de ciclopentadieniltitanio tal como se recibieron de Sigma Aldrich. La trietilamina se adquirió en Sigma Aldrich y se destiló sobre tamices moleculares activados antes de su uso. Los disolventes deuterados (tetrahidrofurano-ds, tolueno-ds) se adquirieron en Aldrich y se almacenaron sobre tamices moleculares de 4 Å activados. Los disolventes deuterados (cloroformo-d, diclorometano-d_2, tolueno-ds) se adquirieron en Cambridge Isotope y se almacenaron sobre tamices moleculares de 4 Å activados. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz (^{1}H: 400,1 MHz, ^{19}F: 376 MHz, ^{31}P: 162 MHz).

La información del peso molecular (M_w, M_n y M_z en g/mol) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) y la distribución de peso molecular promedio z (Mz/Mw) se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), usando 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 ("Mn") y del 5,0 % para el peso molecular promedio en peso ("Mw"). 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, por su siglas en inglés) 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 ml. Los datos en bruto 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 de referencia ASTM D6474.

Contenido de comonómeros mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés): La cantidad (% en moles (o % en peso)) de comonómero en un producto de interpolímero de etileno se determinó mediante FTIR y se publicó como el contenido de ramificación de cadena corta (SCB, por sus siglas en inglés) con dimensiones de CH_3n.º1000C (número de ramificaciones de metilo (o ramificaciones de cadena corta, SCB) por cada 1000 átomos de carbono). Este ensayo se completó de acuerdo con la norma ASTM D6645-01 (2001), empleando una placa de polímero moldeado por compresión y un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR. La placa de polímero se preparó usando un dispositivo de moldeo por compresión (prensa Wabash-Genesis Series) de acuerdo con la norma ASTM D4703-16 (abril de 2016).

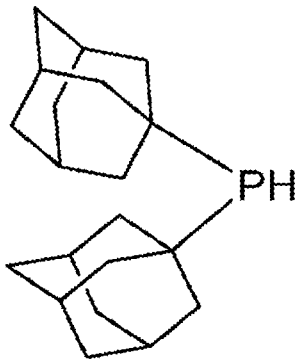
Preparación de cloruro de bis(1-adamantil)fosfínico



A temperatura ambiente, se añadió cloruro de fósforo (100 g; 728 mmol), a adamantano (27 g; 198 mmol) y cloruro de aluminio (25 g, 187 mmol) con una barra agitadora grande para lograr una agitación eficaz. La solución se agitó durante la noche a 90 °C. La reacción se enfrió y el exceso de cloruro de fósforo se eliminó mediante destilación. Se añadió cloroformo desgasificado (60 ml) para formar una suspensión. La suspensión se enfrió a 0 °C y se añadió agua desgasificada (300 ml) gota a gota con agitación vigorosa durante 30 minutos. La suspensión se filtró y el filtrado se

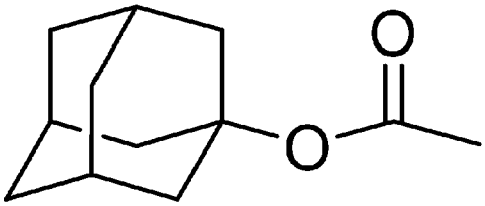
separó. La capa orgánica se recogió. La capa acuosa se extrajo con diclorometano. Las soluciones de cloroformo y diclorometano se combinaron y se secaron sobre $MgSO_4$. Se obtuvo un sólido de color blanco (27,0 g, 41 %) después de bombear los compuestos volátiles.

Preparación de bis(1-adamantil)fosfina



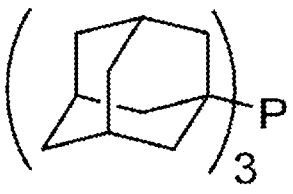
A una solución de cloruro de bis(1-adamantil)fosfínico (27,0 g; 76 mmol) en THF (200 ml) a -40 °C se le añadió hidruro de litio y aluminio (7,25 g; 191 mmol); en forma de un sólido en porciones pequeñas durante 1,5 horas en una caja de guantes. La suspensión se dejó calentar a temperatura ambiente durante la noche. La solución se filtró para eliminar el sólido de color gris. El filtrado se bombeó a sequedad. El producto se extrajo cuatro veces con pentano (4x200 ml) y el pentano se evaporó para proporcionar un sólido de color blanco (19,7 g, 86 %). RMN de ^{1}H (CD_2Cl_2, δ, ppm): 2,78 (d, J_{PH} = 208 Hz, H), 1,91 (m, 18H), 1,72 (s, 12H). RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, δ, ppm): 17,70 (s).

Preparación de acetato de 1-adamantilo



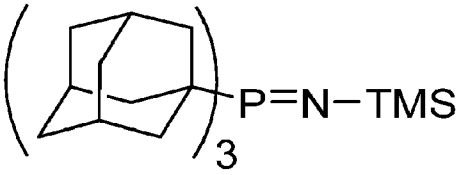
A temperatura ambiente, se añadió trifluorometano sulfonato de plata (0,040 g, 0,16 mmol) a una mezcla de 1-adamantanol (2,35 g, 15,4 mmol) y anhídrido acético (2,2 ml, 23,3 mmol). La reacción se agitó a 60 °C durante la noche. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadió una solución de bicarbonato de sodio acuosa saturada (2,5 ml). La reacción se agitó durante 30 minutos y se extrajo con pentano (3 x 10 ml). Las capas orgánicas se combinaron y se secaron sobre $MgSO_4$. La capa orgánica se filtró y los compuestos volátiles se eliminaron para proporcionar un líquido incoloro y transparente (0,91 g, 91 %). RMN de ^{1}H (CD_2Cl_2, δ, ppm): 2,14 (a, 3H), 2,09 (s, 6H), 1,92 (s, 3H), 1,66 (s, 6H).

Preparación de tri(1-adamantil)fosfina



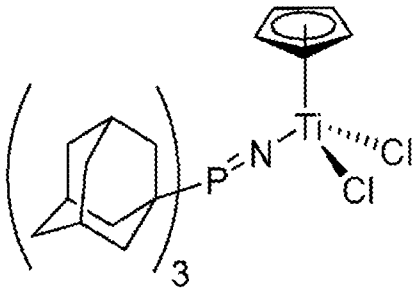
A temperatura ambiente, se añadió trifluorometano sulfonato de trimetilsililo (8,5 ml, 46,5 mmol) a una solución de bis(1-adamantil)fosfina (11,75 g, 38,9 mmol) y acetato de 1-adamantilo (8,30 g, 46,5 mmol) en diclorometano (100 ml). La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante más de 24 horas. Se añadió trimetilamina (26 ml, 187 mmol) gota a gota y la reacción se agitó durante 30 minutos. Los compuestos volátiles se eliminaron al vacío. El residuo se suspendió en tolueno y se separó por filtración hasta obtener un sólido de color blanco. El sólido se suspendió en etanol desgasificado y se filtró. El sólido de color blanco se lavó con etanol (3x50 ml) y se secó al vacío para proporcionar tri(1-adamantil)fosfina pura (15,79 g, 93 %). RMN de ^{1}H (CD_2Cl_2, δ, ppm): 2,21 (a, 18H), 1,92 (s, 9H), 1,74 (cuarteto, 18H). RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, δ, ppm): 59,23 (s).

Preparación de N-trimetilsilil tri(1-adamantil)fosfinimina



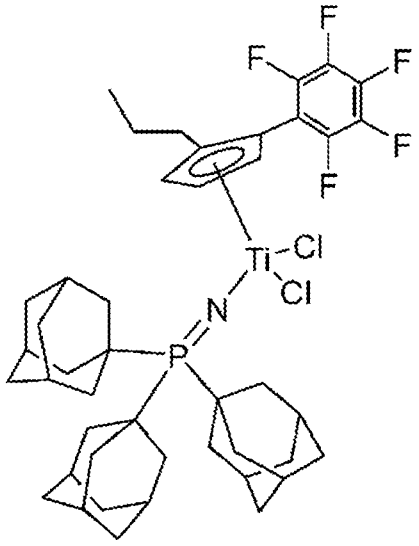
A una solución de tri(1-adamantil)fosfina (10,0 g, 23,0 mmol) en tolueno (250 ml) a temperatura ambiente se añadió trimetilsililazida (3 ml). La reacción se calentó a 90 °C y después se añadieron 9 ml de trimetilsililazida para un total de 12 ml de trimetilsililazida (12 ml, 90,4 mmol). La reacción se calentó a reflujo a 110 °C durante 4 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío para proporcionar un sólido de color blanco (11,45 g, 95 %). RMN de ^{1}H (tolueno-d_8, δ, ppm): 2,31 (a, 18H), 1,92 (s, 9H), 1,74 (cuarteto, 18H), 0,47 (s, 9H). RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ (tolueno-d_8, δ, ppm): 19,3 (s).

Preparación de dicloruro de ciclopentadienil tri(1-adamantil)fosfiniminato de titanio, $Cp(Ad_3PN)TiCl_2$ (1-Ad = 1-Adamantilo; Cp = ciclopentadienilo)



A una solución de tricloruro de ciclopentadieniltitanio (0,204 g, 0,93 mmol) en tolueno (25 ml) se le añadió una suspensión de N-trimetilsilil tri(1-adamantil)fosfinimina (0,487 g, 0,93 mmol) en tolueno (15 ml) a temperatura ambiente. La reacción se calentó a 90 °C durante la noche. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y los compuestos volátiles se retiraron al vacío. Se recogió un sólido de color amarillo (0,496 g, 84 %). RMN de ^{1}H (tolueno-d_8, δ, ppm): 6,48 (s, 5H), 2,47 (a, 18H), 2,09 (s, 9H), 1,80 (cuarteto, 18H). RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ (tolueno-d_8, δ, ppm): 32,73 (s).

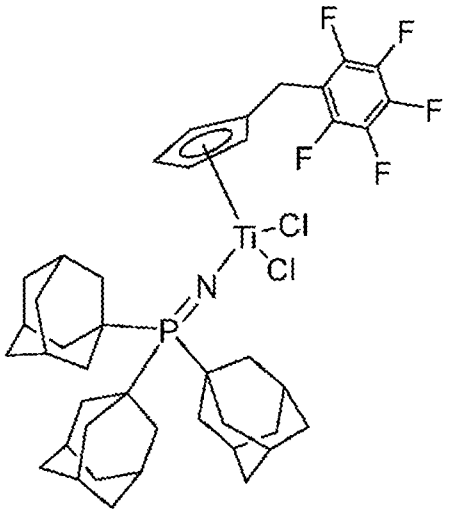
Preparación de dicloruro de 1-pentafluorofenil-2-propilciclopentadienil tri(1-adamantil)fosfiniminato de titanio, $(1\text{-}C_6F_5\text{-}2\text{-}n\text{-}C_3H_7\text{-}Cp)((1\text{-}Ad)_3PN)TiCl_2$



En una caja de guantes llena de nitrógeno, se añadió una solución de $1\text{-}(C_6F_5)\text{-}2\text{-}n\text{-}C_3H_7\text{-}CpTiCl_3$ en tolueno (4 ml, 0,153 M, 0,260 g, 0,611 mmol) a un vial de 20 ml. El vial se enfrió a 0 °C y se añadió una suspensión de $(1\text{-}Ad)_3PNSiMe_3$ (0,320 g, 0,611 mmol) en 4 ml de tolueno al vial. Mientras se agitaba con formación de vórtice a 200 rpm, el vial de vidrio se calentó a 100 °C durante la noche. Después de aproximadamente 12 horas, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y los compuestos volátiles se eliminaron con vacío dinámico, dando como resultado un sólido de color verde claro (0,598 g) que se recristalizó en una mezcla de tolueno y ciclohexano, produciendo 0,507 g (rendimiento del 81,5 %) de producto puro. RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, δ, ppm): 6,86 (triplete, 1H), 6,38 (a, 1H), 6,14 (triplete,

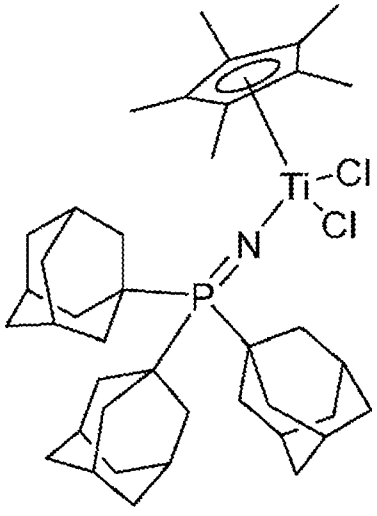
1H) 2,48 (a, 18H), 2,11 (a, 8H), 2,03 (a, 3H), 1,77 (a, 22H). RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, δ, ppm): δ 32,79 (s). RMN de ^{19}F ($CDCl_3$, δ, ppm): -135,37 (a, 2F), -155,90 (triplete, 1F), -162,71 (multiplete, 2F).

Preparación de dicloruro de pentafluorobencilciclopentadienil tri(1-adamantil)fosfiniminato de titanio, $(C_6F_5CH_2\text{-}Cp)((1\text{-}Ad)_3PN)TiCl_2$



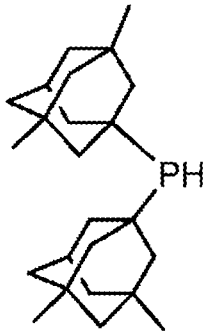
En una caja de guantes llena de nitrógeno, se añadió una solución de $(C_6F_5CH_2)CpTiCl_3$ en tolueno (4 ml, 0,153 M, 0,243 g, 0,382 mmol) a un vial de 20 ml. El vial se enfrió a 0 °C y se añadió una suspensión de $(1\text{-}Ad)_3PNSiMe_3$ (0,320 g, 0,611 mmol) en 4 ml de tolueno al vial. Mientras se agitaba con formación de vórtice a 200 rpm, el vial de vidrio se calentó a 100 °C durante la noche. Después de aproximadamente 12 horas, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y los compuestos volátiles se eliminaron con vacío dinámico dando como resultado 0,521 g de sólido de color amarillo que se recristalizó en una mezcla de tolueno y ciclohexano. Rendimiento (0,504 g, 99,5 %). RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, δ, ppm): 6,47 (t, 2H), 6,29 (t, 2H), 4,05 (s, 2H), 2,48 (s, 18H), 2,12 (s, 9H), 1,81 (m, 18H). RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, δ, ppm): δ 32,73. RMN de ^{19}F ($CDCl_3$, δ, ppm): -143,15 (dd, 2F), -157,29 (t, 1F), -162,47 (m, 2F)

Preparación de dicloruro de pentametilciclopentadienil tri(1-adamantil)fosfiniminato de titanio, $Cp^*((1\text{-}Ad)_3PN)TiCl_2$



En una caja de guantes llena de nitrógeno, se añadió Cp^*Cl_3 (500 mg, 1,73 mmol) y $(1\text{-}Ad)_3PNSiMe_3$ (0,905 g, 1,73 mmol) a un recipiente Schlenk de 100 ml seguido de o-xileno (30 ml). El recipiente Schlenk se calentó a 130 °C durante la noche mientras estaba abierto a un burbujeador de nitrógeno. Los compuestos volátiles se eliminaron a 60 °C con vacío dinámico dejando un sólido de color naranja, que se recristalizó en una mezcla de tolueno y pentano. Rendimiento (1,116 g, 89,8 %) RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, δ, ppm): 2,43 (a, 18H), 2,17 (s, 15H), 2,08 (a, 9H), 1,74 (a, 18H). $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, δ, ppm): 32,2 (s).

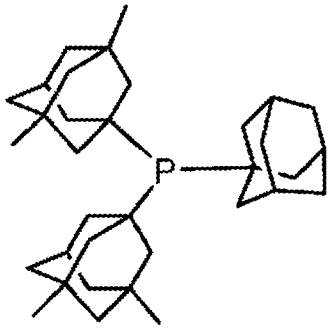
Preparación de bis(3,5-dimetil-1-adamantil)fosfina, $(3,5\text{-}Me_2\text{-}1\text{-}Ad)_2PH)$



Se pesaron 1,3-dimetiladamantano (10 g, 60,86 mmol) y $AlCl_3$ (9,5 g, 71 mmol) en un matraz Schlenk de 150 ml con una barra agitadora grande. Se añadió PCl_3 (40 ml) al matraz. La mezcla se agitó y se calentó a 90 °C durante la noche. Se produjo una suspensión de color naranja. El exceso de PCl_3 se destiló a 115-120 °C. El matraz se enfrió a temperatura ambiente y se añadió cloroformo desgasificado (100 ml). El matraz se enfrió a 0 °C y se añadió agua desgasificada (20 ml) en atmósfera de nitrógeno gota a gota desde una jeringa durante aproximadamente 1 hora. Se añadieron 15 ml adicionales de agua a la reacción interrumpida. El contenido se filtró a través de una frita de vidrio mediana en aire y el sólido se aclaró con diclorometano (~50 ml). El filtrado de color naranja se filtró, se secó con cloruro de magnesio anhidro y se filtró. El filtrado seco se bombeó a sequedad para proporcionar $(3,5\text{-}Me_2\text{-}1\text{-}Ad)_2P(O)Cl$ (15,77 g) cristalino que se utilizó tal cual en la siguiente reacción.

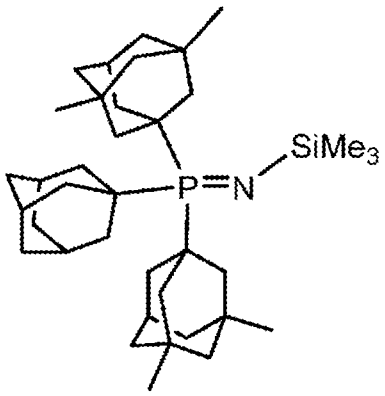
El producto de la última reacción se disolvió en THF (150 ml). La solución se enfrió a -10 °C en una caja de guantes. Se añadió $LiAlH_4$ (3,5 g, exceso) en THF (~50 ml) desde un embudo de goteo en aproximadamente 1 hora. La reacción se agitó durante la noche. A la mañana siguiente, la temperatura se elevó a 40 °C y se mantuvo durante 2 horas. El disolvente se retiró por bombeo. El residuo se extrajo con pentano (3x100 ml) y la solución de pentano se bombeó a sequedad para proporcionar el producto, $(3,5\text{-}Me_2\text{-}1\text{-}Ad)_2PH$, en forma de un sólido cristalino (8,0 g). RMN de ^1H (tolueno-d_8, δ, ppm): 2,92 (d, J = 201,64 Hz, 1H), 1,97-1,89 (m, 2H), 1,87-1,68 (m, 4H), 1,65-1,55 (m, 4H), 1,55-1,44 (m, 4H), 1,32-1,15 (m, 8H), 1,01 (s, 4H), 0,78 (s, 12H). RMN de ^{31}P (tolueno-d_8, δ, ppm): 14,70 (s).

Preparación de (1-Adamantil)bis(3,5-dimetil-1-adamantil)fosfina, $(1\text{-}Ad)(3,5\text{-}Me_2\text{-}1\text{-}Ad)_2P$



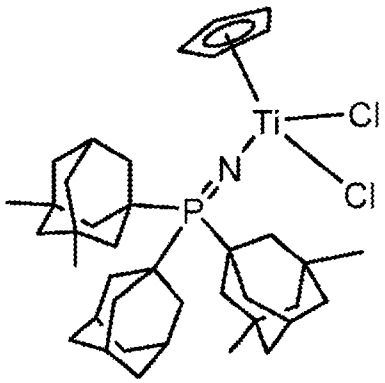
Se pesaron bis(3,5-dimetil-1-adamantil)fosfina (5,0 g, 13,95 mmol) y 1-adamantilacetato (2,87 g, 14,78 mmol) en un matraz de fondo redondo de 250 ml, en el que se añadieron 50 ml de diclorometano. Se añadió trifluorometanosulfonato de trimetilsililo (3,38 g, 15,20 mmol). La solución se agitó durante 24 horas y se añadió trietilamina (7,05 g, 70 mmol) a la solución. La solución se agitó durante 0,5 horas y se bombeó a sequedad. El sólido se extrajo con etanol desgasificado a 65 °C (3x100 ml) y se filtró. El sólido (que no era soluble en EtOH) se secó al vacío (3,50 g, rendimiento del 51 %). RMN de ^1H (tolueno-d_8, δ, ppm): 2,37 (s a, 8H), 2,17 (s a, 6H), 1,97 (dd, J = 33 Hz, J = 15 Hz, 15H), 1,73 (dd, J = 45, J = 12 Hz, 7H), 1,32 (dd, J = 35 Hz, J = 12 Hz, 7H), 1,075 (dd, J = 30, J = 10, 10H), 0,847 (s, 12H). RMN de ^{31}P (tolueno-d_8, δ, ppm): 55,9 (s).

Preparación de (1-adamantil)bis(3,5-dimetil-1-adamantil)(N-trimetilsilil)fosfinimina, $(1\text{-}Ad)(3,5\text{-}Me_2\text{-}1\text{-}Ad)_2)P{=}NSiMe_3$



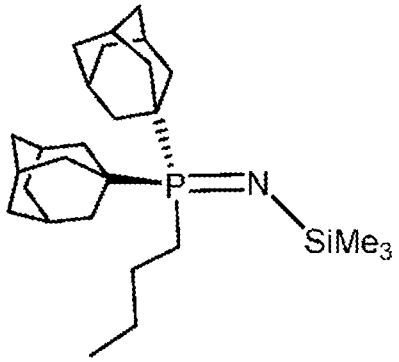
Se pesó (1-adamantil)bis(3,5-Me_2-1-adamantil)$_2$fosfina (3,50 g, 7,10 mmol) en un matraz Schlenk de 250 ml. Se añadieron tolueno (~70 ml) y trimetilsililazida (3,0 ml, 21,3 mmol). La mezcla se calentó a 110 °C durante 6 horas y el contenido se bombeó a sequedad para proporcionar una espuma que se solidificó para proporcionar un sólido de color blanco (rendimiento cuantitativo). RMN de ^{1}H (tolueno-d_8, δ, ppm): 2,361 (s a, 8H), 2,159 (s a, 5H), 2,08-1,89 (m, 14H), 1,69 (dd, J = 44 Hz, J = 12Hz, 8H), 1,29 (dd, J = 51 Hz, J = 12 Hz, 11H), 1,065 (dd, J = 33 Hz, J = 13 Hz, 6H), 0,854 (s, 12H), 0,450 (s, 9H). RMN de ^{31}P (tolueno-d_8, δ, ppm): 18,7 (s).

Preparación de dicloruro de ciclopentadienil(1-adamantil)bis(3,5-dimetil-1-adamantil)fosfiniminato de titanio, Cp [(1-Ad)(3,5-Me_2-1-Ad)$_2$PN]$TiCl_2$



Se añadió una solución de (1-adamantil)bis(3,5-dimetil-1-adamantil)(N-trimetilsilil)fosfinimina (1,16 g, 2,0 mmol) en tolueno (20 ml) a una solución en tolueno (50 ml) de $CpTiCl_3$ (0,439 g, 2 mmol) en un matraz Schlenk de 100 ml. La mezcla se agitó durante la noche y el color de la solución se volvió de color naranja. La solución se evaporó a sequedad. El sólido pegajoso se convirtió en un sólido cristalino de color amarillo anaranjado después de dejarlo reposar durante la noche (1,24 g). RMN de ^{1}H (tolueno-d_8, δ, ppm): 6,50 (s, 5H), 2,74-2,11 (m, 16H), 2,01-1,82 (m, 6H), 1,80-1,48 (m, 7H), 1,48-1,06 (m, 12H), 0,85 (s, 12H). RMN de ^{31}P (tolueno-d_8, δ, ppm): 22,9 (s).

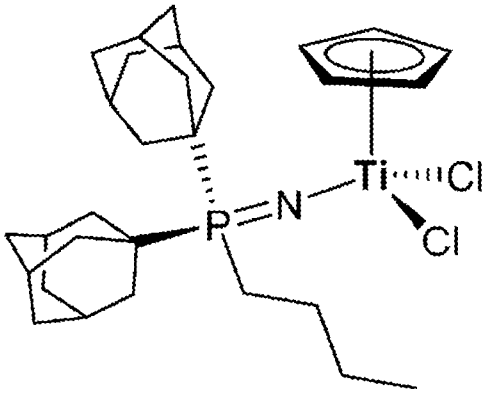
Preparación de N-trimetilsilil di(1-adamantil)butilfosfinimina



A una solución de di(1-adamantil)butilfosfina (1,135 g, 3,17 mmol) en tolueno (30 ml) a temperatura ambiente se le añadió trimetilsililazida (1,0 ml). La reacción se calentó a 60 °C y después se añadieron 4 ml adicionales de trimetilsililazida para un total de 5 ml de trimetilsililazida (5 ml, 38 mmol). La reacción se calentó a reflujo a 110 °C

durante la noche. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y los compuestos volátiles se eliminaron al vacío para proporcionar un sólido de color melocotón (1,34 g, 95 %). RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, δ, ppm): 1,97 (s, 6H, 1-Ad), 1,93 (s (ancho), 12H 1-Ad), 1,71 (s, 12H, 1-Ad), 1,40 (s (ancho), 6H, -$CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0,93 (s (ancho), 3H, -$CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0,01 (s, 9H, (Si$(CH_3)_3$) RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, δ, ppm): 19,3 (s).

Preparación de dicloruro de ciclopentadienil di(1-adamantil)butilfosfiniminato de titanio, Cp((1-Ad)$_2$BuPN)$TiCl_2$ (1-Ad = 1-Adamantilo; Cp = ciclopentadienilo)



A una solución de tricloruro de ciclopentadieniltitanio (0,72 g, 3,28 mmol) en tolueno (25 ml) se le añadió una suspensión de N-trimetilsilil di(1-adamantil)butilfosfinimina (1,34 g, 3,01 mmol) en tolueno (15 ml) a temperatura ambiente. La reacción se calentó a 60 °C durante la noche. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y los compuestos volátiles se retiraron al vacío. Se recogió un sólido de color amarillo (1,6 g, 88 %). RMN de ^{1}H (tolueno-d_8, δ, ppm): 6,48 (s, 5H, Cp-*H*), 2,09 (m (ancho), 12H, 1-Ad), 1,88 (s (ancho), 8H, 1-Ad y -$CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1,64 (m, 12H, 1-Ad), 1,43 (m (ancho), 4H, -$CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1,01 (t, J = 6 Hz, 3H, -$CH_2CH_2CH_2CH_3$). RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ (tolueno-d_8, δ, ppm): 28,7 (s).

Polimerización en solución continua

Se realizaron polimerizaciones continuas en una unidad de polimerización continua (CPU, por sus siglas en inglés) usando ciclohexano como disolvente. La CPU contenía un reactor agitado de 71,5 ml y funcionó entre 130 y 190 °C para los experimentos de polimerización. Se hizo funcionar un reactor de mezcla ascendente que tenía un volumen de 20 ml a 5 °C menos que el reactor de polimerización. El reactor de mezcla se usó para precalentar el etileno, el octeno y algunas de las corrientes de disolventes. Se añadieron catalizadores de catalizador (soluciones en xileno o ciclohexano del complejo precatalizador (por ejemplo, Cp(1-Ad_3PN)$TiCl_2$) and $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ como activador del catalizador y disolvente adicional directamente al reactor de polimerización en un proceso continuo. También se añadieron alimentaciones adicionales de MMAO-7 con y sin 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol (BHEB) y disolvente a la unidad de polimerización. MMAO-7 es un metilaluminoxano disponible en el mercado que, según se publica, contiene algunos sustituyentes alquilo superiores (C_4-C_6) además de sustituyentes metilo. Se mantuvo un flujo continuo total de 27 ml/min en el reactor de polimerización.

Los copolímeros se fabricaron en relaciones en peso de 1-octeno/etileno que variaban de 0,15 a 0,5. El etileno se alimentó a una concentración de etileno del 10 % en peso en el reactor de polimerización. El sistema de 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 al reactor. La actividad de polimerización, k_p (expresada en $mM^{-1}\cdot min^{-1}$), se define como:

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

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

Las muestras de copolímero se recogieron con una conversión de etileno del 90 ± 1 % (Q), se secaron en un horno de vacío, se molieron y después se analizaron usando FTIR (para frecuencia de ramificación de cadena corta) y GPC-RI (para peso molecular y distribución).

Resultados de la polimerización

En este ejemplo se usaron catalizadores comparativos y nuevos (Ejemplo A). El catalizador comparativo es Cp(t-

$Bu_3PN)TiCl_2$, que se sabe que es un excelente catalizador para la polimerización en solución. El nuevo catalizador, $Cp(1\text{-}Ad_3PN)TiCl_2$ produce un peso molecular del polímero (MW) independiente de la relación BHEB/Al, lo que da como resultado productos uniformes. En cambio, el peso molecular de los polímeros del catalizador $Cp(^tBu_3PN)TiCl_2$ disminuye con el aumento de la relación BHEB/Al. El peso molecular del polímero frente a la relación BHEB/Al se tabulan en la Tabla 1 y se representan en la Figura 1.

TABLA 1

Peso molecular frente a relación BHEB/Al a 160 °C; Relación en peso 1-octeno/etileno = 0,5						
Relación molar BHEB/Al	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7
Peso molecular del polietileno cuando se usa $Cp(^tBu_3PN)TiCl_2$	77948	73098	73098	71219	66244	64324
Peso molecular del polietileno cuando se usa $Cp(1\text{-}Ad_3PN)TiCl_2$	68060	62951	66904	63920	64820	62848

Los datos de actividad del catalizador $Cp(1\text{-}Ad_3PN)TiCl_2$ y un catalizador comparativo $Cp(tBu_3PN)TiCl_2$ a 130 °C, 140 °C y 160 °C sin la adición de BHEB se tabulan en la Tabla 2 y se representan en la Figura 2. Cuando la relación molar BHEB/Al era cero, es decir, cuando el BHEB no estaba presente para secuestrar el trimetilaluminio de MAO, el catalizador $Cp(1\text{-}Ad_3PN)TiCl_2$ fue más activo que $Cp(^tBusPN)TiCl_2$, lo que indica que el catalizador es menos sensible al trimetilaluminio.

TABLA 2

Actividad (k_p) frente a temperatura del reactor, en relación 1-octeno/etileno = 0,5; relación Al/Ti = 80: y una relación BHEB/Al = 0			
Temperatura (°C)	130	140	160
Actividad (kp) de $Cp(^tBu_3PN)TiCl_2$	8700	5472	2100
Actividad (kp) de $Cp(1\text{-}Ad_3PN)TiCl_2$	16210	14300	7800

En las Tablas 3, 4 y 5 (Ejemplo B) se publican resultados adicionales de polimerización que emplean derivados de complejos catalizadores a base de titanio adicionales que tienen un ligando de tipo ciclopentadientilo y un ligando de fosfinimina que lleva una fracción adamantilo (incluyendo restos adamantilo sustituidos y restos adamantilo sin sustituir), junto con resultados comparativos obtenidos usando $Cp(tBu_3PN)TiCl_2$. Los polímeros se fabricaron usando un proceso de polimerización en solución continuo en una unidad de CPU como ya se describió anteriormente; sin embargo, además de usar MAO como cocatalizador (o secuestrante), también se exploraron otros compuestos de organoaluminio, tales como trietilaluminio (TEAL), tributilaluminio (TiBAl), tri-n-octilaluminio (TnOAl) y etoxido de dietilaluminio (Et_2AlOEt), como se indica en las Tablas 3, 4 y 5. En estos ejemplos se exploró nuevamente el uso de niveles variables de un fenol impedido (BHEB).

TABLA 3

Resultados de polimerización con Catalizador de $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$ frente a $Cp(^tBu_3PN)TiCl_2$					
Ejemplo, Complejo	Temp. (°C)	Secuestrante	Al/Ti (mol/mol)	BHEB/Al (mol/mol)	C8/C2 (p/p)
B1, $Cp(^tBu_3PN)TiCl_2$ (Comparativo)	140	MAO	80	0,3	0,5
B2, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	140	MAO	80	0,3	0
B3, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	140	MAO	80	0,3	0,15
B4, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	140	MAO	80	0,3	0,30
B5, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	140	MAO	80	0,3	0,50
B6, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	140	MAO	80	0	0,50
B7, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	140	MAO	10	0	0,50
B8, $Cp(^tBu_3PN)TiCl_2$ (Comparativo)	190	MAO	80	0,3	0,5
B9, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	190	MAO	80	0,3	0
B10, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	190	MAO	80	0,3	0,15
B11, $Cp((1\text{-}Ad')_2(1\text{-}Ad)PN)TiCl_2$	190	MAO	80	0,3	0,30

(continuación)

Resultados de polimerización con Catalizador de Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$ frente a Cp(^{t}Bu$_3$PN)TiCl$_2$					
Ejemplo, Complejo	Temp. (°C)	Secuestrante	Al/Ti (mol/mol)	BHEB/Al (mol/mol)	C8/C2 (p/p)
B12, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	190	MAO	80	0,3	0,50
B13, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	190	MAO	80	0	0,50
B14, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	190	MAO	10	0	0,50
B15, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	190	TEAL	10	0	0,50
B16, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	190	TnOAl	10	0	0,50
B17, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	190	Et$_2$AlOEt	10	0	0,50
B18, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	190	TiBAl	10	0	0,50
1-Ad = 1-Adamantilo; 1-Ad' =3,5-Me$_2$-1-Ad; Relación molar [Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]/Ti = 1,2; BHEB = 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol.					

TABLA 3 - CONTINUACIÓN

Resultados de polimerización con Catalizador de Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$ frente a Cp('Bu$_3$PN)TiCl$_2$				
Ejemplo, Complejo	Actividad (k_p)	SCB/1000C	Mw	PD (Mw/Mn)
B1, Cp(^{t}Bu$_3$PN)TiCl$_2$ (Comparativo)	18.682	8,3	113.157	1,62
B2, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	40.006	<0,5	222.442	1,64
B3, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	20.491	2,6	150.482	1,78
B4, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	15.832	4,5	135.900	1,71
B5, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	13.050	7,4	112.503	1,74
B6, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	8.922	7,3	115.279	1,8
B7, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	9.357	7,4	110.446	1,62
B8, Cp(^{t}Bu$_3$PN)TiCl$_2$ (Comparativo)	2.078	10,1	39.147	1,86
B9, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	3.560	<0,5	74.290	1,74
B10, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	3.402	2,7	53.760	1,8
B11, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	3.360	5,5	44.499	1,93
B12, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	3.230	8,2	38.827	1,74
B13, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	1.788	8,6	41.592	2,02
B14, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	742	9,5	32.404	3,06
B15, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	950	9,8	31.978	2,94
B16, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	947	9,8	30.757	3,03
B17, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	1.944	7,7	41.287	1,71
B18, Cp((1-Ad')$_2$(1-Ad)PN)TiCl$_2$	1.103	8,7	35.048	2,81

TABLA 4

Resultados de polimerización con otros catalizadores de adamantilfosfiniminato de titanio a 140 °C							
Ejemplo, Complejo	Activador	BHEB/Al (mol/mol)	C8/C2 (p/p)	Actividad (k_p)	SCB/ 1000C	Mw	PD Mw/Mn)
B19, Cp(^{t}Bu$_3$PN)TiCl$_2$ (Comparativo)	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,5	18.682	8,3	113.157	1,62
B20, Cp*((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,15	2.124	1,9	239.785	2,66

(continuación)

Resultados de polimerización con otros catalizadores de adamantilfosfiniminato de titanio a 140 °C							
Ejemplo, Complejo	Activador	BHEB/Al (mol/mol)	C8/C2 (p/p)	Actividad (k_p)	SCB/ 1000C	Mw	PD Mw/Mn)
B21, Cp*((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,30	1.082	2,5	207.708	2,59
B22, Cp*((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,50	794	3,4	176.612	206
B23, Cp*((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0	0,30	737	1,8	164.725	1,88
B24, Cp*((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	B(C$_6$F$_5$)$_3$	0,3	0,30	671	1,7	176.371	187
B25, (C$_6$F$_5$CH$_2$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,15	15.719	3,4	126.060	1,66
B26, (CeF$_5$CH$_2$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,30	12.063	6,0	104.964	1,75
B27, (CeF$_5$CH$_2$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,50	10.247	9,5	89.225	1,77
B28, (C$_6$F$_5$CH$_2$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0	0,30	1.445	5,9	127.339	1,74
B29, (C$_6$F$_5$CH$_2$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	B(C$_6$F$_5$)$_3$	0,3	0,30	1.507	6,0	111.115	1,77
B30, (1-Pr-2-C$_6$F$_5$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,30	2.575	7,0	86.738	2,32
B31, (1-Pr-2-C$_6$F$_5$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,50	1.998	11,1	70.348	222
B32, (1-Pr-2-C$_6$F$_5$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0	0,30	428	5,9	115.251	207
B33, (1-Pr-2-C$_6$F$_5$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	B(C$_6$F$_5$)$_3$	0,3	0,30	723	7,0	71.571	2,02
B34, Cp((1-Ad)$_2$(*n*Bu)PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,00	22.224			
B35, Cp((1-Ad)$_2$(*n*Bu)PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,15	20.297			
B36, Cp((1-Ad)$_2$(*n*Bu)PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,30	16.634			
B37, Cp((1-Ad)$_2$(*n*Bu)PN)TiCl$_2$	[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]	0,3	0,50	14.046			
B39, Cp((1-Ad)$_2$(*n*Bu)PN)TiCl$_2$	B(C$_6$F$_5$)$_3$	0,3	0,30	1.464	6,0	166.210	1,81
1-Ad = 1-Adamantilo; Relación molar (Ph$_3$C)[B(C$_6$F$_5$)$_4$]/Ti = 1,2; Relación molar B(C$_6$F$_5$)$_3$/Ti = 1,2; Relación molar Al/Ti = 80; BHEB = 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol; Secuestrante = MAO.							

TABLA 5

Resultados de polimerización con otros catalizadores de adamantilfosfiniminato de titanio a 190 °C					
Ejemplo, Complejo	C8/C2 (p/p)	Actividad (k_p)	SCB/1000C	Mw	Mw/Mn de PD
B40, Cp(^{t}Bu$_3$PN)TiCl$_2$ (Comparativo)	0,5	2.078	10,1	39.147	1,86
B41, (1-Pr-2-C$_6$F$_5$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	0,00	616	0,8	38.298	3,17
B42, (1-Pr-2-C$_6$F$_5$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	0,15	571	3,9	28.882	3,28
B43, (1-Pr-2-C$_6$F$_5$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	0,30	529	6,4	24.305	2,62
B44, (1-Pr-2-C$_6$F$_5$-Cp)((1-Ad)$_3$PN)TiCl$_2$	0,50	476	9,7	18.952	3,22
B45, Cp((1-Ad)$_2$(*n*Bu)PN)TiCl$_2$	0,00	2.425	0,5	65.523	1,75
B46, Cp((1-Ad)$_2$(*n*Bu)PN)TiCl$_2$	0,15	2.241	3,9	53.256	1,79

(continuación)

Resultados de polimerización con otros catalizadores de adamantilfosfiniminato de titanio a 190 °C					
Ejemplo, Complejo	C8/C2 (p/p)	Actividad (k_p)	SCB/1000C	Mw	Mw/Mn de PD
B47, $Cp((1\text{-}Ad)_2(n\text{Bu})PN)TiCl_2$	0,30	2.101	6,5	46.501	1,73
B48, $Cp((1\text{-}Ad)_2(n\text{Bu})PN)TiCl_2$	0,50	1.776	10,2	37.091	1,74
1-Ad = 1-Adamantilo; Activador = $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$; Secuestrante = MAO; Relación molar Al/Ti = 80; Relación molar BHEB/Al = 0,3 Relación molar $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$/Ti = 1,2; BHEB = 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol.					

Los datos proporcionados en las Tablas 3-5, muestran que pueden emplearse otros complejos a base de titanio que tienen un ligando de tipo ciclopentadienilo y un ligando de fosfinimina que lleva un resto adamantilo sin sustituir o sustituido en sistemas catalizadores de polimerización de olefinas activas, en procesos de polimerización de olefinas tales como un proceso de polimerización de olefinas en fase de solución.

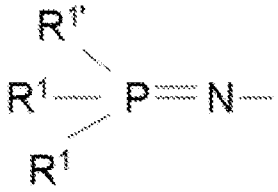
Aplicabilidad industrial

Se proporcionan complejos de titanio que tienen un ligando de tipo ciclopentadienilo y un ligando de fosfinimina que lleva un resto adamantilo (sin sustituir o sustituido). Los nuevos complejos son activos en la polimerización de etileno con una alfa olefina.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo que tiene la fórmula (PI)(Cp)TiL_2, en donde:

I) PI es un ligando de fosfinimina definido mediante la fórmula:



donde N es un átomo de nitrógeno; P es un átomo de fósforo; cada R^1 es adamantilo sin sustituir o adamantilo sustituido; y $R^{1'}$ se selecciona del grupo que consiste en adamantilo sin sustituir, adamantilo sustituido e hidrocarbilo C_1 a C_6;
II) Cp es un ligando de tipo ciclopentadienilo que comprende un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y unido a Ti, anillo que está sin sustituir o puede estar sustituido adicionalmente;
III) cada L es un ligando activable; y
IV) Ti es titanio.

2. El complejo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde $R^{1'}$ es adamantilo sin sustituir o adamantilo sustituido.

3. El complejo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde $R^{1'}$ es adamantilo sin sustituir.

4. El complejo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde cada R^1 es adamantilo sin sustituir.

5. El complejo de acuerdo con la reivindicación 4, en donde $R^{1'}$ y cada R^1 es 1-adamantilo.

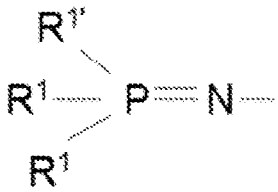
6. El complejo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde Cp es (pentametil)ciclopentadienilo.

7. El complejo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde Cp es ciclopentadienilo.

8. Un sistema catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

A) un complejo que tiene la fórmula (PI)(Cp)TiL_2, en donde:

I) PI es un ligando de fosfinimina definido mediante la fórmula:



donde N es un átomo de nitrógeno; P es un átomo de fósforo; cada R^1 es adamantilo sin sustituir o adamantilo sustituido; y $R^{1'}$ se selecciona del grupo que consiste en adamantilo sin sustituir, adamantilo sustituido e hidrocarbilo C_1 a C_6;
II) Cp es un ligando de tipo ciclopentadienilo que comprende un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y unido a Ti, anillo que está sin sustituir o puede estar sustituido adicionalmente;
III) cada L es un ligando activable; y
IV) Ti es titanio y

B) un activador.

9. El sistema catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el activador se selecciona del grupo que consiste en un aluminoxano; un compuesto de organoaluminio; un activador iónico; y mezclas de los mismos.

10. El sistema catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en donde $R^{1'}$ es adamantilo sin sustituir o adamantilo sustituido.

11. El sistema catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 donde $R^{1'}$ es adamantilo sin sustituir.

12. El sistema catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde cada R^1 es adamantilo sin sustituir.

13. El sistema catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 12, en donde $R^{1'}$ y cada R^1 es 1-adamantilo.

14. El sistema catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en donde Cp es (pentametil)ciclopentadienilo.

15. El sistema catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en donde Cp es ciclopentadienilo.

16. Un proceso para la polimerización de olefinas que comprende poner en contacto uno o más etilenos y alfa olefinas C_3 a C_{10} con el sistema catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-15 en condiciones de polimerización.

17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en donde dicho uno o más de entre etileno y alfa olefinas C_3 a C_{10} consisten en a) etileno; y b) una o más olefinas seleccionadas del grupo que consiste en 1-buteno; 1-hexeno; y 1-octeno.

18. Un proceso para la (co) polimerización de etileno que comprende:

A) preparar una primera solución de polímero mediante polimerización de etileno, opcionalmente con una o más alfa olefinas C_3 a C_{10}, en un disolvente en un primer reactor de polimerización a una temperatura de 80 a 200 °C y una presión de 6895 a 55160 kPa (1.000 a 8.000 psi) en presencia de (i) el complejo de acuerdo con la reivindicación 1; y (ii) un activador que consiste esencialmente en un aluminoxano y un activador iónico; y
B) hacer pasar dicha primera solución de polímero a un segundo reactor de polimerización y (co) polimerizar etileno, opcionalmente con una o más alfa olefinas C_3-C_{10}, preparadas en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

FIGURA 1

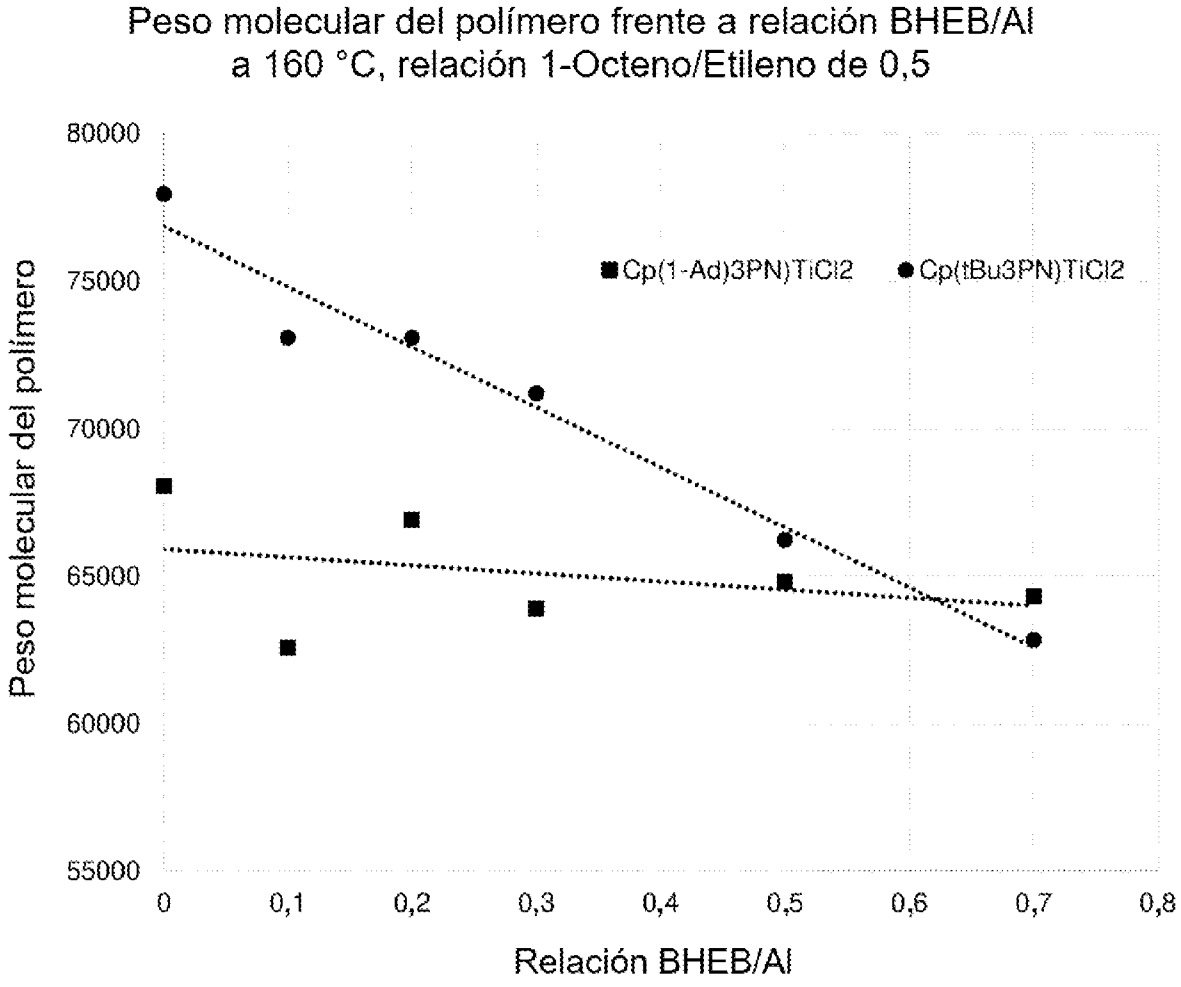
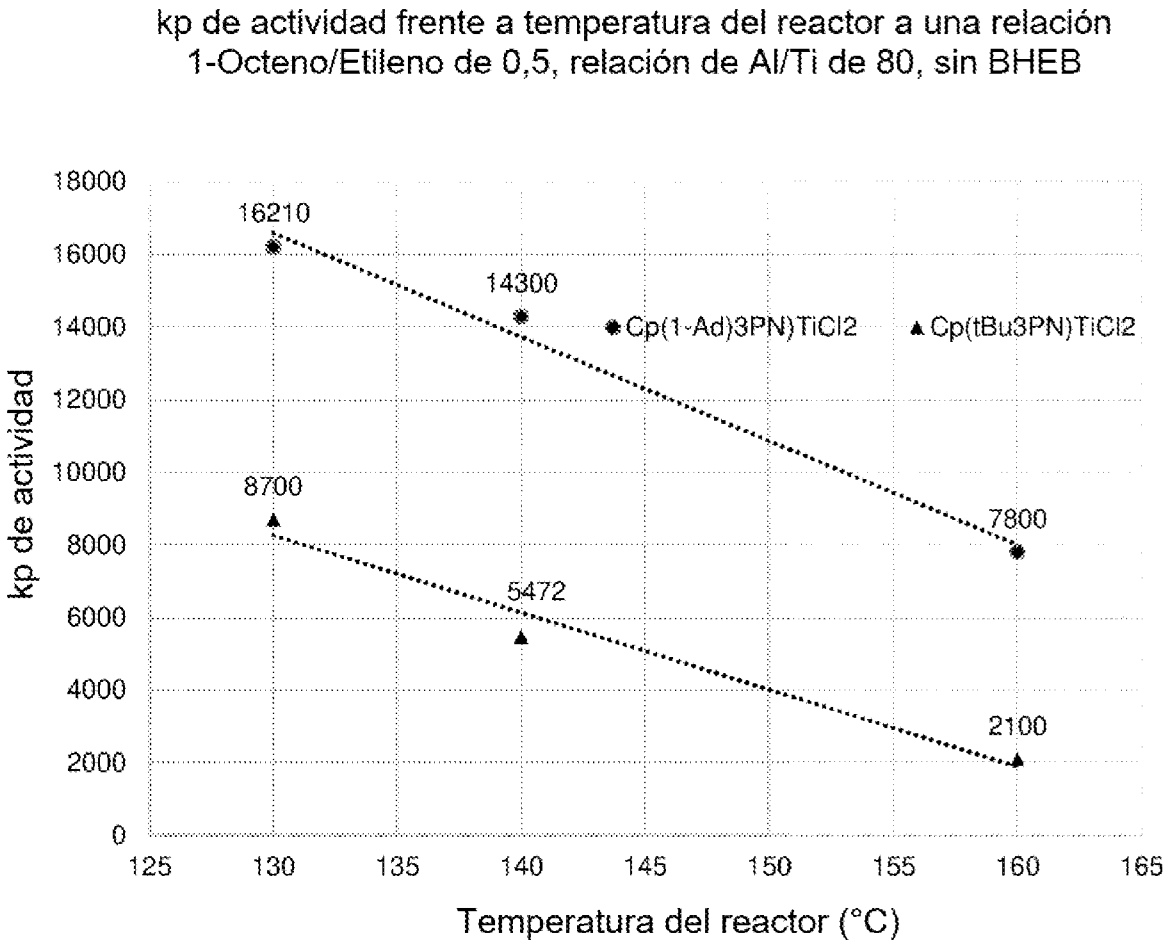

Peso molecular del polímero frente a relación BHEB/Al
a 160 °C, relación 1-Octeno/Etileno de 0,5
Peso molecular del polímero
80000
75000
70000
65000
60000
55000
Cp(1-Ad)3PN)TiCl2
Cp(tBu3PN)TiCl2
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
Relación BHEB/Al

FIGURA 2


kp de actividad frente a temperatura del reactor a una relación 1-Octeno/Etileno de 0,5, relación de Al/Ti de 80, sin BHEB
kp de actividad
Temperatura del reactor (°C)
Cp(1-Ad)3PN)TiCl2
Cp(tBu3PN)TiCl2
16210
14300
7800
8700
5472
2100
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
125
130
135
140
145
150
155
160
165