

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 951**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2018 PCT/US2018/051638**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2019 WO19067274**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2018 E 18785483 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2023 EP 3688042**

54 Título: **Catalizadores de bis-fenil fenoxi poliolefina que tienen dos ligandos de metilentialquilsilicio en el metal para mejorarla solubilidad**

30 Prioridad:

29.09.2017 US 201762565771 P

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

06.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRASOVSKIY, ARKADY L.;
WILSON, DAVID R.;
STUBBERT, BRYAN D.;
VAIDYA, TULAZA;
KLOSIN, JERZY;
CARNAHAN, EDMUND M.;
FONTAINE, PHILIP P. y
ROSEN, MARI S.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 967 951 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de bis-fenil fenoxi poliolefina que tienen dos ligandos de metiltrialquil silicio en el metal para mejorar la solubilidad

5

Referencia cruzada a solicitud relacionada

La presente solicitud reivindica prioridad respecto de la solicitud provisional de patente estadounidense con número de serie 62/565.771, presentada el 29 de septiembre de 2017.

10

Campo técnico

El documento WO2017/058981 se refiere al procatalizador y al proceso de polimerización que lo usa.

15

El documento US-2013/0144018 se refiere a procesos de polimerización de olefinas usando un complejo de metal-ligando y un cocatalizador activador.

El artículo publicado por D. Zhang, y col, en el Journal of Organometallic Chemistry, 692 (2007), págs. 234-242, trata sobre "Complejos de circonio del ligando tridentado de bis (arilóxido)-N-heterocíclico-carbeno: derivados funcionalizados con cloruro y alquilo ("Zirconium complexes of the tridentate bis(aryloxy)-N-heterocyclic-carbene ligand: chloride and alkyl functionalized derivatives". Las realizaciones de la presente descripción se refieren generalmente a sistemas y procesos de catálisis de polimerización de olefinas y, más específicamente, a un procatalizador de bis-fenil-fenoxi-poliolefina que tiene dos ligandos de metiltrialquil silicio en el metal para mejorar la solubilidad en hidrocarburos no aromáticos.

20

25

Antecedentes

Los polímeros a base de olefinas, tales como el polietileno, los polímeros a base de etileno, el polipropileno y los polímeros a base de propileno se producen mediante diversos sistemas de catalizadores. La selección de tales sistemas de catalizadores usados en el proceso de polimerización de los polímeros a base de olefinas es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de tales polímeros a base de olefinas.

30

El polietileno y el polipropileno se fabrican para una amplia variedad de artículos. El proceso de polimerización de polietileno y polipropileno se puede variar en algunos de sus aspectos para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes, que tienen diferentes propiedades físicas que hacen que las diversas resinas sean adecuadas para su uso en diferentes aplicaciones. Los monómeros de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros están presentes en diluyentes líquidos (como disolventes), tales como un alcano o isoalcano, por ejemplo isobuteno. También puede añadirse hidrógeno al reactor. Los sistemas de catalizador para producir polietileno pueden comprender normalmente un sistema de catalizador a base de cromo, un sistema de catalizador de Ziegler-Natta y/o un sistema de catalizador molecular (o bien metalloceno o bien no metalloceno (molecular)). Los reactivos en el diluyente y el sistema catalizador se hacen circular a una temperatura de polimerización elevada alrededor del reactor, produciendo de este modo homopolímero o copolímero de polietileno. Tanto periódica como continuamente, parte de la mezcla de reacción, incluido el producto de polietileno disuelto en el diluyente, junto con etileno sin reaccionar y uno o más comonómeros opcionales, se retira del reactor. La mezcla de reacción, cuando se retira del reactor, puede procesarse para retirar el polietileno del diluyente y los reactivos sin reaccionar, y el diluyente y los reactivos sin reaccionar se recirculan de nuevo en el reactor de bucle. Alternativamente, la mezcla de reacción puede enviarse a un segundo reactor conectado en serie al primer reactor, donde se puede producir una segunda fracción de polietileno. A pesar de los esfuerzos de investigación para desarrollar sistemas catalizadores adecuados para la polimerización de olefinas, tal como la polimerización de polietileno o polipropileno, sigue existiendo la necesidad de aumentar las eficacias de los sistemas catalizadores que sean capaces de producir un polímero de alto peso molecular y una distribución de peso molecular estrecha.

35

40

45

50

Resumen

Los sistemas catalizadores moleculares no se solubilizan fácilmente en disolventes apolares. Dado que el etileno y otras olefinas se polimerizan en disolventes apolares, se usa una gran cantidad de disolvente (o un disolvente indeseable, es decir, tolueno), para disolver una pequeña cantidad de catalizador. Como resultado, existe una necesidad continua de solubilizar un sistema catalizador con una menor cantidad de disolvente, manteniendo al mismo tiempo la eficiencia del catalizador, la reactividad y la capacidad de producir polímeros con un peso molecular alto o bajo.

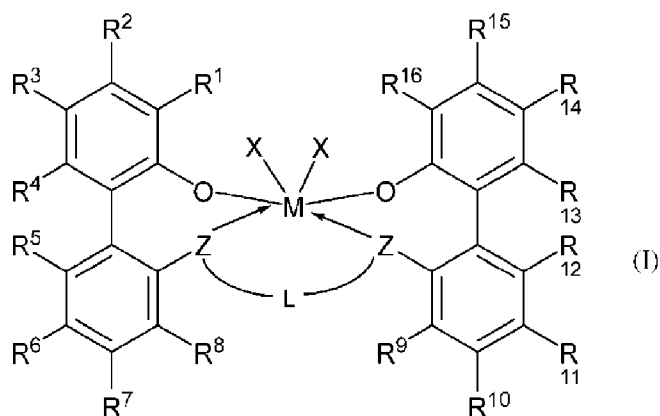
55

Según la invención, un procatalizador incluye un complejo de metal-ligando según la fórmula (I):

60

65

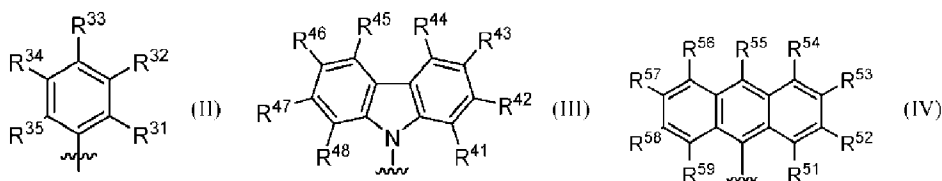
5
10
15



20
25

En la fórmula (I), M es un metal elegido de titanio, zirconio o hafnio, estando el metal en un estado de oxidación formal de +2, +3 ó +4. Cada X se selecciona del grupo que consiste en $-(CH_2)SiR^X_3$, donde cada R^X es independientemente un hidrocarbilo (C_1-C_{30}) y al menos un R^X es hidrocarbilo (C_2-C_{30}), donde dos R^X o los tres R^X opcionalmente se unen covalentemente; cada Z se elige independientemente de -O-, -S-, -N(R^N)- o -P(R^P)-; R^1 y R^{16} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -H, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $-N=C(R^C)_2$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, halógeno, radicales que tienen la fórmula (II), radicales que tienen la fórmula (III) y radicales que tienen la fórmula (IV):

30



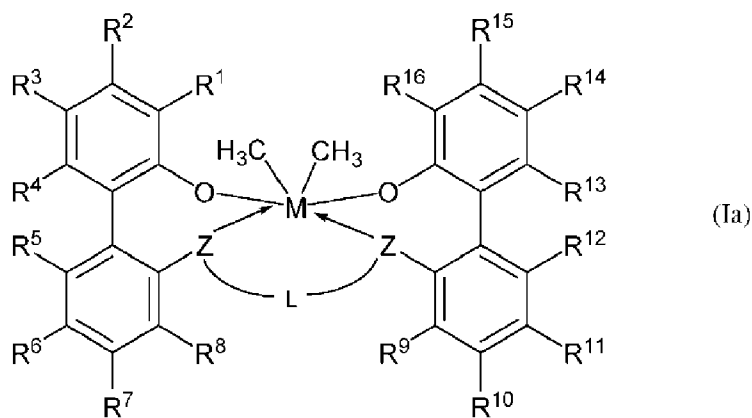
35

En las fórmulas (II), (III) y (IV), cada uno de R^{31-35} , R^{41-48} y R^{51-59} se selecciona independientemente de -H, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R^N)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ o halógeno, siempre que al menos uno de R^1 o R^{16} sea un radical que tiene la fórmula (II), un radical que tiene la fórmula (III) o un radical que tiene la fórmula (IV).

40

En la fórmula (I), cada uno de R^{2-4} , R^{5-8} , R^{9-12} y R^{13-15} se selecciona independientemente de -H, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ y halógeno. L es hidrocarbilenilo (C_2-C_{40}) o heterohidrocarbilenilo (C_2-C_{40}); y cada R^C , R^P y R^N en la fórmula (I) es independientemente un hidrocarbilo (C_1-C_{30}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{30}) o H. El complejo de metal-ligando según la fórmula (I) tiene una solubilidad mayor que la solubilidad de un complejo comparativo que tiene una estructura según la fórmula (Ia):

45



50
55
60

En la fórmula (Ia), M, cada Z, cada R^{1-16} , cada R^{31-35} , cada R^{41-48} , cada R^{51-59} , L, cada R^C , cada R^P , y cada R^N son todos idénticos a los grupos correspondientes del complejo de metal-ligando según la fórmula (I).

Descripción detallada

Ahora se describirán realizaciones específicas de sistemas de catalizadores. Debe entenderse que el procatalizador de la presente descripción puede implementarse de formas diferentes y no debe interpretarse como limitado a las realizaciones expuestas en esta descripción. Más bien, las realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance del contenido a los expertos en la técnica.

Las abreviaturas comunes se enumeran a continuación: **R, Z, M, X y n**: como se ha definido anteriormente; **Me**: metilo; **Et**: etilo; **Ph**: fenilo; **Bn**: bencilo; **i-Pr**: *iso*-propilo; **t-Bu**: *terc*-butilo; **THF**: tetrahidrofurano; **Et₂O**: dietil éter; **CH₂Cl₂**: diclorometano; **C₆D₆**: benceno deuterado o benceno-*d*6; **CDCl₃**: cloroformo deuterado; **Na₂SO₄**: sulfato de sodio; **MgSO₄**: sulfato de magnesio; **HCl**: cloruro de hidrógeno; ***n*-BuLi**: butillitio; **HfCl₄**: cloruro de hafnio(IV); **HfBn₄**: tetrabencil hafnio(IV); **ZrCl₄**: cloruro de circonio(IV); **ZrBn₄**: tetrabencil circonio(IV); **ZrBn₂Cl₂(OEt₂)**: monodietileterato de dicloruro de dibencil circonio(IV); **HfBn₂Cl₂(OEt₂)**: monodietileterato de dicloruro de dibencil hafnio(IV); **N₂**: nitrógeno gaseoso; **PhMe**: tolueno; **PPR**: reactor de polimerización en paralelo; **MAO**: metilaluminoxano; **MMAO**: metilaluminoxano modificado; **RMN**: resonancia magnética nuclear; **mmol**: milimoles; **mL**: mililitros; **M**: molar; **min**: minutos; **h** o **hr**: horas; **d**: días; **rpm**: revoluciones por minuto. **TPE**: presión y temperatura estándar.

El término “seleccionado independientemente” se usa en la presente memoria para indicar que los grupos R, tales como, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, pueden ser idénticos o diferentes (p. ej., R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser todos alquilos sustituidos o R¹ y R² pueden ser un alquilo sustituido y R³ puede ser un arilo). Un nombre químico asociado a un grupo R pretende transmitir la estructura química reconocida en la técnica como correspondiente a la del nombre químico. Por tanto, los nombres químicos están destinados a complementar e ilustrar, no excluir, las definiciones estructurales conocidas por los expertos en la técnica.

El término “procatalizador” se refiere a un compuesto que tiene actividad catalítica cuando se combina con un activador. El término “activador” se refiere a un compuesto que reacciona químicamente con un procatalizador de una manera que convierte el procatalizador en un catalizador catalíticamente activo. Tal como se usan en el presente documento, los términos “cocatalizador” y “activador” son términos intercambiables.

Cuando se usa para describir determinados grupos químicos que contienen átomos de carbono, una expresión entre paréntesis que tiene la forma “(C_x-C_y)” significa que la forma no sustituida del grupo químico tiene desde x átomos de carbono hasta y átomos de carbono, incluyendo x e y. Por ejemplo, un alquilo (C₁-C₅₀) es un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 50 átomos de carbono en su forma no sustituida. En algunas realizaciones y estructuras generales, determinados grupos químicos pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes tales como R^S. Un grupo químico sustituido R^S definido usando “(C_x-C_y)” entre paréntesis puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la identidad de cualquier grupo R^S. Por ejemplo, un “alquilo (C₁-C₅₀) sustituido con exactamente un grupo R^S, donde R^S es fenilo (-C₆H₅)” puede contener desde 7 hasta 56 átomos de carbono. Por tanto, en general cuando un grupo químico definido usando el “(C_x-C_y)” entre paréntesis está sustituido por uno o más sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S, el número total mínimo y máximo de átomos de carbono del grupo químico se determina añadiendo tanto x como y a la suma combinada del número de átomos de carbono de todos los sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S.

El término “sustitución” significa que al menos un átomo de hidrógeno (-H unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (p. ej., R^S). El término “presustitución” significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término “polisustitución” significa que al menos dos, pero menos de todos, los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplazan por un sustituyente. El término “-H” significa un hidrógeno o radical hidrógeno que está unido covalentemente a otro átomo. “Hidrógeno” y “-H” son indistintos y, a menos que se especifique claramente, tienen significados idénticos.

El término “hidrocarbilo (C₁-C₅₀)” significa un radical hidrocarbonado de 1 hasta 50 átomos de carbono y el término “hidrocarbilenos (C₁-C₅₀)” significa un dirradical hidrocarbonado de 1 hasta 50 átomos de carbono, en donde cada radical hidrocarbonado y cada dirradical hidrocarbonado es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (que tiene tres carbonos o más, e incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado y bicíclico) o acíclico, y sustituido con uno o más R^S o no sustituido.

En esta descripción, un hidrocarbilo (C₁-C₅₀) puede ser alquilo (C₁-C₅₀), cicloalquilo (C₃-C₅₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀)-alquilenos (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₄₀) o aril (C₆-C₂₀)-alquilenos (C₁-C₂₀) (tal como as bencilo (-CH₂-C₆H₅)) no sustituido o sustituido.

Los términos “alquilo (C₁-C₅₀)” y “alquilo (C₁-C₁₈)” significan un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado de 1 a 50 átomos de carbono y un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Los ejemplos de alquilo (C₁-C₅₀) sin sustituir son alquilo (C₁-C₂₀) sin sustituir; alquilo (C₁-C₁₀) sin sustituir; alquilo (C₁-C₅) sin sustituir; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo [C₄₅]. El término “alquilo [C₄₅]” significa que hay un máximo de 45 átomos de carbono en el radical, incluyendo sustituyentes y es, por ejemplo, un alquilo (C₂₇-C₄₀) sustituido con un R^S, que es un alquilo (C₁-C₅), respectivamente. Cada alquilo (C₁-C₅) puede ser metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

El término “arilo (C₆-C₅₀)” significa un radical hidrocarbonado aromático no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), monocíclico, bicíclico o tricíclico de 6 hasta 40 átomos de carbono, de los cuales al menos de 6 hasta 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático. Un radical hidrocarbonado aromático monocíclico incluye un anillo aromático; un radical hidrocarbonado aromático bicíclico tiene dos anillos; y un radical hidrocarbonado aromático tricíclico tiene tres anillos. Cuando está presente el radical hidrocarbonado aromático bicíclico o tricíclico, al menos uno de los anillos del radical es aromático. El otro anillo o anillos del radical aromático pueden condensarse independientemente o no condensarse y ser aromáticos o no aromáticos. Los ejemplos de arilo (C₆-C₅₀) no sustituido incluyen: arilo (C₆-C₂₀) no sustituido, arilo (C₆-C₁₈) no sustituido; 2-alquilfenilo (C₁-C₅); fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorilo; indaceno; hexahidroindaceno; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) sustituido incluyen: arilo (C₁-C₂₀) sustituido; arilo (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis(alquil [C₂₀])-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

El término “cicloalquilo (C₃-C₅₀)” significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de desde 3 hasta 50 átomos de carbono que no se sustituye o se sustituye por uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, cicloalquilo (C_x-C_y)) se definen de manera análoga como que tienen desde x hasta y átomos de carbono y que están no sustituidos o sustituidos con uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquilo (C₃-C₄₀) no sustituido son cicloalquilo (C₃-C₂₀) no sustituido, cicloalquilo (C₃-C₁₀) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo y ciclodécilo. Ejemplos de alquilo (C₃-C₄₀) sustituido son alquilo (C₃-C₂₀) sustituido, alquilo (C₃-C₁₀) sustituido, ciclopentanon-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Los ejemplos de hidrocarbilenos (C₁-C₅₀) incluyen arileno (C₆-C₅₀), cicloalquilenos (C₃-C₅₀) y alquilenos (C₁-C₅₀) (p. ej., alquilenos (C₁-C₂₀) no sustituidos o sustituidos. Los dirradicales pueden estar en el mismo átomo de carbono (por ejemplo, -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están separados por uno, dos o más de dos átomos de carbono intermedios (por ejemplo, 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales). Algunos dirradicales incluyen 1,2, 1,3, 1,4 o un α,ω-dirradical, y otros un 1,2-dirradical. El α,ω-dirradical es un dirradical que tiene una separación máxima de la estructura principal de carbonos entre los carbonos radicales. Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de alquilenos (C₂-C₂₀) incluyen etan-1,2-diilo (es decir, -CH₂CH₂-), propan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH₂CH₂-), 2-metilpropan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH(CH₃)CH₂-). Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de arileno (C₆-C₅₀) incluyen fenil-1,4-diilo, naftalen-2,6-diilo o naftalen-3,7-diilo.

El término “alquilenos (C₁-C₅₀)” significa un dirradical de cadena lineal o ramificada saturado (es decir, los radicales no están en átomos de anillo) de desde 1 hasta 50 átomos de carbono que no se sustituye o se sustituye por uno o más R^S. Los ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) no sustituido son alquilenos (C₁-C₂₀) no sustituido, incluyendo -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -CH₂C*HCH₃ y -(CH₂)₄C*(H)(CH₃) no sustituidos, en los que “C*” indica un átomo de carbono del que se elimina un átomo de hidrógeno para formar un radical alquilo secundario o terciario. Ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) sustituido son alquilenos (C₁-C₂₀) sustituido, -CF₂-, -C(O)- y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un 1-20-eicosileno normal sustituido con 6,6-dimetilo). Puesto que, como se ha mencionado anteriormente, dos R^S pueden tomarse juntos para formar un alquilenos (C₁-C₁₈), los ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) sustituido también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.

El término “cicloalquilenos (C₃-C₅₀)” significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales no están en átomos de anillo) de desde 3 hasta 50 átomos de carbono que no se sustituye o se sustituye por uno o más R^S.

El término “heteroátomo” se refiere a un átomo distinto de hidrógeno o carbono. Los ejemplos de grupos que contienen uno o más de un heteroátomo incluyen O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), -N=C(R^C)₂-, -Ge(R^C)₂-, o -Si(R^C)-, donde cada R^C y cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o -H, y donde cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido. El término “heterohidrocarburo” se refiere a una molécula o entramado molecular en donde uno o más átomos de carbono de un hidrocarburo se reemplazan con un heteroátomo. El término “heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀)” significa un radical heterohidrocarbonado de 1 hasta 50 átomos de carbono y el término “heterohidrocarbilenos (C₁-C₅₀)” significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 hasta 50 átomos de carbono. El heterohidrocarbonado del heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) o el heterohidrocarbilenos (C₁-C₅₀) tiene uno o más heteroátomos. El radical del heterohidrocarbilo puede estar en un átomo de carbono o un heteroátomo. Los dos radicales del heterohidrocarbilenos pueden estar en un único átomo de carbono o en un único heteroátomo. Adicionalmente, uno de los dos radicales del dirradical puede estar en un átomo de carbono y el otro radical puede estar en un átomo de carbono diferente; uno de los dos radicales puede estar en un átomo de carbono y el otro en un heteroátomo; o uno de los dos radicales puede estar en un heteroátomo y el otro radical en un heteroátomo diferente. Cada heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) y heterohidrocarbilenos (C₁-C₅₀) puede no sustituirse o sustituirse (por uno o más R^S), ser aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo monocíclico y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico.

El heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) puede no sustituirse o sustituirse. Los ejemplos de heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) incluyen heteroalquilo (C₁-C₅₀), hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-O-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-S-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-S(O)-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-N(R^N)-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-P(R^P)-, heterocicloalquilo (C₂-C₅₀), heterocicloalquilo (C₂-C₁₉)-alquilenos-(C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀)-heteroalquilenos (C₁-C₁₉), heterocicloalquilo (C₂-C₁₉)-heteroalquilenos (C₁-C₂₀), heteroarilo (C₁-C₅₀), heteroarilo (C₁-C₁₉)-alquilenos (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₂₀)-heteroalquilenos (C₁-C₁₉) o heteroarilo (C₁-C₁₉)-heteroalquilenos (C₁-C₂₀).

El término “heteroarilo (C₄-C₅₀)” significa un radical hidrocarbonado heteroaromático no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), monocíclico, bicíclico o tricíclico de 4 hasta 50 átomos de carbono totales y desde 1 hasta 10 heteroátomos. Un radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico incluye un anillo heteroaromático; un radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico tiene dos anillos; y un radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico tiene tres anillos. Cuando está presente el radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico o tricíclico, al menos uno de los anillos en el radical es heteroaromático. El otro anillo o anillos del radical heteroaromático pueden condensarse independientemente o no condensarse y ser aromáticos o no aromáticos. Otros grupos heteroarilo (por ejemplo, heteroarilo (C_x-C_y) generalmente, tal como heteroarilo (C₄-C₁₂)) se definen de manera análoga como que tienen desde x hasta y átomos de carbono (tal como de 4 a 12 átomos de carbono) y que están sin sustituir o sustituidos con uno o más de un R^S. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o un anillo de 6 miembros. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico de anillos de 5 miembros tiene 5 menos h átomos de carbono, donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1, 2 o 3; y cada heteroátomo puede ser O, S, N o P.

Los ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillo de 5 miembros incluyen pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico de anillos de 6 miembros tiene 6 menos h de átomos de carbono, donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1 o 2 y los heteroátomos pueden ser N o P.

Los ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillo de 6 miembros incluyen piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico puede ser un sistema de anillos de 5,6- o 6,6-condensados. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos condensados 5,6 son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos 6,6 condensado son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico puede ser un sistema de anillos 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6; o 6,6,6- condensados. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,5 condensado es 1,7-dihidropirrolo [3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,6 condensado es 1H-benzo[*ff*]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,6,6 condensado es acridin-9-ilo.

El término “heteroalquilo (C₁-C₅₀)” significa un radical de cadena lineal o ramificada saturado que contiene de uno a cincuenta átomos de carbono, y uno o más heteroátomos. El término “heteroalquileno (C₁-C₅₀)” significa un dirradical de cadena lineal o ramificada saturado que contiene desde 1 hasta 50 átomos de carbono y uno o más de un heteroátomo. Los heteroátomos de los heteroalquilos o los heteroalquilenos pueden incluir Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P)₂, P(R^P), N(R^N)₂, N(R^N), N, O, OR^C, S, SR^C, S(O) y S(O)₂, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileno no está sustituido o está sustituido con uno O más R^S.

Los ejemplos de heterocicloalquilo (C₂-C₄₀) no sustituido incluyen heterocicloalquilo (C₂-C₂₀) no sustituido, heterocicloalquilo (C₂-C₁₀) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxano-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

La expresión “átomo de halógeno” o el término “halógeno” significa el radical de un átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o átomo de yodo (I). El término “haluro” significa forma aniónica del átomo de halógeno; fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), o yoduro (I⁻).

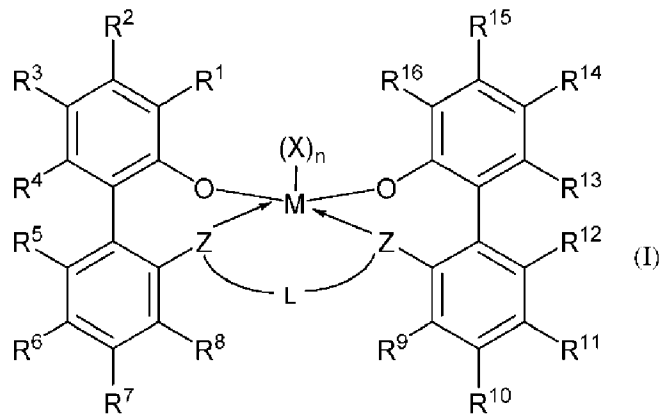
El término “saturado” significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R^S, uno o más enlaces dobles y/o triples pueden estar presentes opcionalmente en los sustituyentes R^S. El término “insaturado” significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono o triples enlaces carbono-carbono, o (en grupos que contienen heteroátomos) uno o más dobles enlaces carbono-nitrógeno, dobles enlaces carbono-fósforo o dobles enlaces carbono-silicio, que no incluyen los dobles enlaces que pueden estar presentes en los sustituyentes R^S, si es que los hay, o en anillos aromáticos o anillos heteroaromáticos, si es que los hay.

La invención proporciona procatalizadores que incluyen un complejo de metal-ligando según la fórmula (I):

5

10

15



20

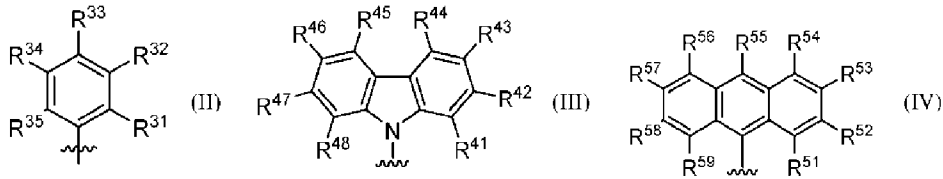
En la fórmula (I), M es un metal elegido de titanio, zirconio o hafnio, estando el metal en un estado de oxidación formal de +2, +3 ó +4. Cada X se selecciona del grupo que consiste en $-(CH_2)SiR^X_3$, donde cada R^X es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) y al menos un R^X es hidrocarbilo (C₂-C₃₀), donde dos R^X o los tres R^X opcionalmente se unen covalentemente. El complejo metal-ligando tiene 6 o menos enlaces metal-ligando y puede ser total de carga-neutro o puede tener una carga positiva asociada con el centro metálico. Cada Z se elige independientemente de -O-, -S-, -N(R^N)- o -P(R^P)-;seleccionado de oxígeno o azufre.

25

El procatalizador incluye un complejo de metal-ligando según la fórmula (I), en la que cada uno de R¹ y R¹⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en -H, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, -N=C(R^C)₂, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, halógeno, radicales que tienen la fórmula (II), radicales que tienen la fórmula (III) y radicales que tienen la fórmula (IV):

30

35



40

En las fórmulas (II), (III) y (IV), cada uno de R³¹⁻³⁵, R⁴¹⁻⁴⁸ y R⁵¹⁻⁵⁹ se selecciona independientemente de -H, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^C)₂NC(O)- o halógeno, siempre que al menos uno de R¹ o R¹⁶ sea un radical que tiene la fórmula (II), un radical que tiene la fórmula (III) o un radical que tiene la fórmula (IV).

45

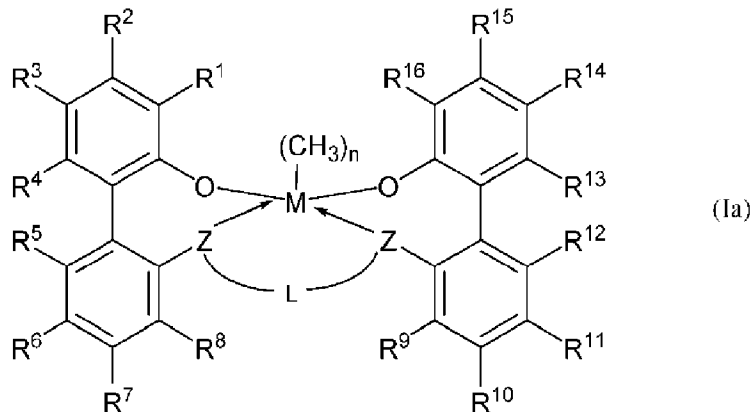
En la fórmula (I), cada uno de R²⁻⁴, R⁵⁻⁸, R⁹⁻¹² y R¹³⁻¹⁵ se selecciona independientemente de -H, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂-OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- y halógeno. L es hidrocarbilenilo (C₂-C₄₀)o heterohidrocarbilenilo (C₂-C₄₀); y cada R^C, R^P, y R^N en la fórmula (I) es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) o -H.

50

55

60

65



En la fórmula (Ia), M, n, cada Z, cada R¹⁻¹⁶, cada R³¹⁻³⁵, cada R⁴¹⁻⁴⁸, cada R⁵¹⁻⁵⁹, L, cada R^C, cada R^P y cada R^N son todos idénticos a los grupos correspondientes del complejo de metal-ligando según la fórmula (I). Por lo tanto, el complejo comparativo correspondiente difiere del complejo de metal-ligando según la fórmula (I) en que todos los grupos X del complejo de metal-ligando según la fórmula (I) se sustituyen por grupos metilo.

El complejo de metal-ligando de fórmula (I) y el complejo comparativo correspondiente de fórmula (Ia) tienen un porcentaje en peso (% en peso) de solubilidad en diversos disolventes. En general, como se usa en la presente descripción, la solubilidad porcentual en peso (% en peso) de un soluto en una solución es el peso del soluto dividido por el peso de la solución, multiplicado por 100. Las mediciones de solubilidad de los complejos de metal-ligando individuales se llevan a cabo de la siguiente manera: Se añade el soluto (procatalizador) a un disolvente tal como metilciclohexano (MCH) o Isopar-E™, de manera que la cantidad de soluto añadida sea mayor que la cantidad que se va a disolver en esa cantidad de disolvente. La suspensión resultante se agita durante una hora y luego se deja reposar durante la noche. Después de sedimentar durante la noche (aproximadamente 16 horas), la suspensión se filtra a través de un filtro de jeringa de PTFE de 0,2 μm en un vial tarado. Se pesa la cantidad de solución en el vial tarado, y el disolvente se elimina a presión reducida. El peso del sólido residual se mide después de eliminar todo el disolvente. La solubilidad como % en peso se determina dividiendo el peso del sólido residual por el peso de la solución en el vial tarado y multiplicando por 100.

En una o más realizaciones, el complejo de metal-ligando según la fórmula (I) tiene una solubilidad como porcentaje en peso (% en peso) de 1,5 % en peso a 50 % en peso en metilciclohexano (MCH) a temperatura y presión ambientales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la solubilidad del complejo de metal-ligando según la fórmula (I) es de 2,5 % en peso a 15 % en peso, de 1,5 % en peso a 10 % en peso, o de 3,0 % en peso a 15 % en peso en MCH, y en otras realizaciones, la solubilidad es superior a 20 % en peso en MCH a temperatura y presión estándar (TPE) (temperatura de 22,5 ± 2,5 °C y una presión de aproximadamente 1 atmósfera).

En una o más realizaciones, el complejo de metal-ligando según la fórmula (I) tiene una solubilidad como % en peso de 1,5 % en peso a 50 % en peso en Isopar-E™ a temperatura y presión ambientales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando según la fórmula (I) tiene una solubilidad como % en peso de 2,5 % en peso a 15 % en peso, de 2,5 % en peso a 10 % en peso, o de 3,0 % en peso a 15 % en peso en Isopar-E™ y, en otras realizaciones, la solubilidad como % en peso es superior al 20 % en peso en Isopar-E™ a TPE.

El complejo de metal-ligando de fórmula (I) en MCH a TPE tiene una solubilidad como % en peso de W, medida por el procedimiento descrito anteriormente. El complejo de metal-ligando correspondiente de fórmula (Ia) en MCH a TPE tiene una solubilidad como % en peso en MCH a TPE de Y, medida por el mismo procedimiento que para el complejo de metal-ligando correspondiente de fórmula (I). Una relación de solubilidad (SR) como % en peso se define como W dividido por Y (W/Y). Por ejemplo, el complejo A, un complejo de metal-ligando de fórmula (I), tiene una solubilidad como % en peso de 10 % en peso en MCH a TPE, medida por el procedimiento en los párrafos anteriores. El complejo B, el complejo de metal-ligando correspondiente de fórmula (Ia), tiene una solubilidad como % en peso de 2 % en peso en MCH a TPE, medida por el mismo procedimiento que para el complejo A. Por lo tanto, el complejo A tiene una SR de 5.

En una o más realizaciones de esta descripción, la RS del complejo de metal-ligando de fórmula (I) es al menos 1,5, al menos 2 o al menos 3. En realizaciones adicionales, la RS es de 1,5 hasta 50, de 2 hasta 50, de 2 hasta 10, de 3 hasta 15 o de 1,5 hasta 100.

Los procesos de polimerización a escala industrial típicamente implican grandes volúmenes de soluciones de procatalizador en disolventes de hidrocarburo no aromático. Cuando la solubilidad de procatalizador es baja en hidrocarburos no aromáticos, deben usarse soluciones muy diluidas. Esto requiere volúmenes más grandes de disolvente para transportar el procatalizador. El aumento de la solubilidad del procatalizador puede, por lo tanto, conducir a un proceso más ecológico, ya que podrían usarse volúmenes de disolvente más pequeños. Las soluciones diluidas también pueden conducir a interrupciones del proceso. En algunos casos, el procatalizador es tan insoluble en hidrocarburos no aromáticos que ni siquiera se pueden usar soluciones diluidas, y se requieren disolventes de hidrocarburos aromáticos indeseables.

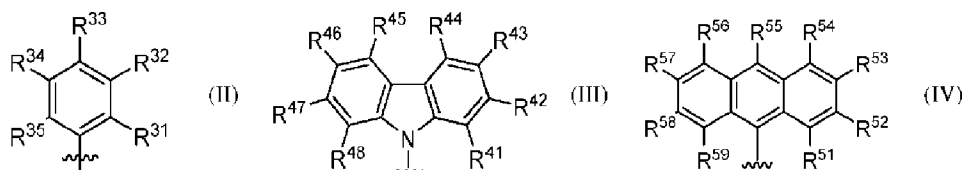
En algunas realizaciones, cualquiera o todos los grupos químicos (p. ej., L, R¹⁻¹⁶, R³¹⁻³⁵, R⁴¹⁻⁴⁸, R⁵¹⁻⁵⁹) del complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede no sustituirse. En otras realizaciones, ninguno, cualquiera o todos los grupos químicos, L, R¹⁻¹⁶, R³¹⁻³⁵, R⁴¹⁻⁴⁸, R⁵¹⁻⁵⁹, del complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede estar sustituido con uno o más de un R^S. Cuando dos o más de dos R^S están unidos a un mismo grupo químico del complejo de metal-ligando de fórmula (I), el R^S individual del grupo químico puede estar unido al mismo átomo de carbono o heteroátomo o a diferentes átomos de carbono o heteroátomos. En algunas realizaciones, ninguno, cualquiera o todos los grupos químicos L, R¹⁻¹⁶, R³¹⁻³⁵, R⁴¹⁻⁴⁸, R⁵¹⁻⁵⁹ puede persustituirse con R^S. En los grupos químicos que están persustituidos con R^S, los R^S individuales pueden ser todos iguales o pueden seleccionarse independientemente.

En una o más realizaciones, cada X es independientemente (CH₂)SiR^X₃, en el que cada R^X es independientemente un alquilo (C₁-C₃₀) o un heteroalquilo (C₁-C₃₀) y al menos un R^X es alquilo (C₂-C₃₀). En algunas modalidades, cuando uno de R^X es un heteroalquilo (C₁-C₃₀), el heteroátomo es sílice. En algunas realizaciones, R^X es metilo, etilo, propilo, 2-propilo, butilo, 1,1-dimetiletilo (o *tert*-butilo), pentilo, hexilo, heptilo, n-octilo, *tert*-octilo o nonilo.

En una o más realizaciones, X es $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$; $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$; $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2(n\text{-butilo})$; $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2(n\text{-hexilo})$; $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)(n\text{-Oct})\text{R}^x$; $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(n\text{-Oct})\text{R}^x_2$; $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2(2\text{-etilhexilo})$; $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{dodecilo})$; $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (también denominado en la presente memoria $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{TMS}$). Opcionalmente, en algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando según la fórmula (I), exactamente dos R^x se unen covalentemente o exactamente tres R^x se unen covalentemente.

En una o más realizaciones, L se selecciona entre alquileo ($\text{C}_2\text{-C}_{12}$), heteroalquileo ($\text{C}_2\text{-C}_{12}$), arileno ($\text{C}_6\text{-C}_{50}$), heteroarileno ($\text{C}_5\text{-C}_{50}$), $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{R}^c)_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{Si}(\text{R}^c)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{Ge}(\text{R}^c)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-(\text{CH}_2)_x\text{Ge}(\text{R}^c)_2\text{CH}_2-$ en el que R^c es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$). En algunas realizaciones, L es $-(\text{CH}_2)_x-$, en el que el subíndice x es de 2 a 5. En otras realizaciones, el subíndice x, de $-(\text{CH}_2)_x-$, es 3 o 4. En algunas realizaciones, L es 1,3-bis(metilen)ciclohexano o 1,2-bis(2-iloetil)ciclohexano.

En el complejo de metal-ligando de fórmula (I), cualquiera de R^1 o R^{16} , o ambos R^1 y R^{16} , se seleccionan entre radicales que tienen la fórmula (II), fórmula (III) o fórmula (IV):



Cuando están presentes en el complejo de metal-ligando de fórmula (I) como parte de un radical que tiene la fórmula (II), fórmula (III) o fórmula (IV), cada uno de los grupos R^{31-35} , R^{41-48} y R^{51-59} del complejo de metal-ligando de fórmula (I) se selecciona independientemente entre hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), heterohidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), $\text{Si}(\text{R}^c)_3$, $\text{P}(\text{R}^c)_2$, $\text{N}(\text{R}^c)_2$, OR^c , SR^c , NO_2 , CN , CF_3 , $\text{R}^c\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^c\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^c)_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^c\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^c\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^c\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^c)-$, $(\text{R}^c)_2\text{NC}(\text{O})-$, halógeno, hidrógeno ($-\text{H}$) o combinaciones de los mismos. De forma independiente, cada R^c , R^p y R^n es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), heterohidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$) no sustituidos, o $-\text{H}$.

Los grupos R^1 y R^{16} del complejo de metal-ligando de fórmula (I) se seleccionan independientemente entre sí. Por ejemplo, R^1 puede seleccionarse entre un radical que tiene la fórmula (II), (III) o (IV) y R^{16} puede ser un hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$); o bien R^1 puede seleccionarse entre un radical que tiene la fórmula (II), (III) o (IV) y R^{16} puede seleccionarse entre un radical que tiene la fórmula (II), (III) o (IV) que es igual o diferente del de R^1 . Tanto R^1 como R^{16} pueden ser radicales que tienen la fórmula (II), para los cuales los grupos R^{31-35} son iguales o diferentes en R^1 y R^{16} . En otros ejemplos, tanto R^1 como R^{16} pueden ser radicales que tienen la fórmula (III), para los cuales los grupos R^{41-48} son iguales o diferentes en R^1 y R^{16} , o ambos R^1 como R^{16} pueden ser radicales que tienen la fórmula (IV), para los cuales los grupos R^{51-59} son iguales o diferentes en R^1 y R^{16} .

En algunas realizaciones, al menos uno de R^1 y R^{16} es un radical que tiene la fórmula (II), donde R^{32} y R^{34} son *tert*-butilo.

En algunas realizaciones, cuando al menos uno de R^1 o R^{16} es un radical que tiene la fórmula (III), uno de o ambos de R^{43} y R^{46} es *tert*-butilo y cada uno de R^{41-42} , R^{44-45} y R^{47-48} es $-\text{H}$. En otras realizaciones, uno o ambos de R^{42} y R^{47} es *tert*-butilo y R^{41} , R^{43-46} y R^{48} son $-\text{H}$. En algunas realizaciones, tanto R como R^{42} y R^{47} son $-\text{H}$.

En una o más realizaciones, R^3 y R^{14} son alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$). En algunas realizaciones, R^3 y R^{14} son *tert*-octilo, *n*-octilo, metilo, etilo, propilo, 2-propilo, butilo, 1,1-dimetiletilo (o *tert*-butilo). En una o más realizaciones, R^6 y R^{11} son halógeno. En algunas realizaciones, R^3 y R^{14} son metilo; y R^6 y R^{11} son halógeno.

En algunas realizaciones del complejo de metal-ligando de fórmula (I), cuando R^{5-7} son flúor, no más de uno de R^{10-12} es flúor. En otras realizaciones, cuando R^{10-12} son flúor, no más de uno de R^{5-7} es flúor. En otras realizaciones, menos de cuatro de R^{5-7} y R^{10-12} son flúor. En una o más realizaciones, R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son $-\text{H}$. En algunas realizaciones, R^7 y R^{10} son halógeno. En algunas realizaciones, dos de R^{5-7} son flúor y dos de R^{10-12} son flúor.

El M en el complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede ser un metal de transición tal como titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf), y el metal de transición puede tener un estado de oxidación formal de 2, 3 o 4.

El metal M del complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede derivarse de un precursor metálico que posteriormente se somete a una síntesis de una sola etapa o multietapa para preparar el complejo de metal-ligando. Los precursores metálicos adecuados pueden ser monoméricos (un centro metálico), diméricos (dos centros metálicos) o pueden tener una pluralidad de centros metálicos mayores de dos, tales como 3, 4, 5 o más de 5 centros metálicos. Los ejemplos específicos de precursores adecuados de hafnio y circonio incluyen, por ejemplo, HfCl_4 , HfMe_4 , $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ y $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$; ZrCl_4 , ZrMe_4 , $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$, TiBn_4 , TiCl_4 y $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$. Los aductos de base de Lewis de estos ejemplos también son adecuados como precursores metálicos, por ejemplo, éteres, aminas, tioéteres y fosfinas son adecuados como bases de Lewis. Los ejemplos específicos incluyen $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$, $\text{HfCl}_4(\text{SMe}_2)_2$ y

$\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)$. Los precursores metálicos activados pueden ser compuestos iónicos o de ion híbrido tales como $(\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_3^+)(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-)$ o $(\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_3^+)(\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-)$ donde M se ha definido anteriormente como Hf o Zr.

En el complejo de metal-ligando de fórmula (I), cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$) o P-hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$). En algunas realizaciones, cada Z es diferente. Por ejemplo, una Z es O y la otra Z es NCH_3 . En algunas realizaciones, una Z es O y una Z es S. En otra realización, un Z es S y un Z es N-hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), (por ejemplo, NCH_3). En una realización adicional, cada Z es la misma. En otra realización más, cada Z es O. En otra realización, cada Z es S.

Componentes del cocatalizador

El procatalizador que comprende un complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo mediante cualquier técnica conocida en la materia para activar catalizadores basados en metales de reacciones de polimerización de olefinas. Por ejemplo, el sistema procatalizador según el complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo poniendo en contacto el complejo o combinando el complejo con un cocatalizador de activación. Además, el complejo de metal-ligando según la fórmula (I) incluye tanto una forma de procatalizador, que es neutra, como una forma catalítica, que puede estar cargada positivamente debido a la pérdida de un ligando monoaniónico, tal como un bencilo o fenilo. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en el presente documento incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis a granel. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores de activación y técnicas anteriores. El término "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialquilaluminio. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores de ácido de Lewis activadores incluyen compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen sustituyentes hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) como se describe en la presente descripción. En algunas realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)) o tri(hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$))-boro. En otras realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o tri(hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-boro, compuestos de tri(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$)-aluminio, tri(arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$)-boro, y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos. En realizaciones adicionales, los compuestos metálicos del grupo 13 son tris(fenilo sustituido con fluoro)boranos, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un borato de tri(hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$) (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$))amonio tetra(hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como se usa en el presente documento, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)) $_4\text{N}^+$, un (hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)) $_3\text{N}(\text{H})^+$, un (hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)) $_2\text{N}(\text{H})_2^+$, hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) $\text{N}(\text{H})_3^+$, o $\text{N}(\text{H})_4^+$, en donde cada hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), cuando dos o más están presentes, pueden ser iguales o diferentes.

Las combinaciones de cocatalizadores activadores de ácido de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri(alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$))aluminio y un compuesto de tri(arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones son combinaciones de tales mezclas neutras de ácido de Lewis con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un aluminoxano polimérico u oligomérico. Relaciones de números de moles de (complejo de metal-ligando): (tris(pentafluoro-fenil)borano): (alumoxano) [por ejemplo, (complejo de metal del grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenil)borano):(alumoxano)] son desde 1:1:1 hasta 1:10:30, en otras realizaciones, desde 1:1:1,5 hasta 1:5:10.

El sistema de catalizadores que incluye el complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede activarse para formar una composición de catalizadores activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, por ejemplo, un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o combinaciones de los mismos. Los cocatalizadores de activación adecuados incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminoxano de metilo, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles, no coordinantes. Los cocatalizadores adecuados a modo de ejemplo incluyen aluminoxano de metilo modificado (MMAO), amina de tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, más de uno de los cocatalizadores de activación anteriores se pueden usar combinados entre sí. Un ejemplo específico de un cocatalizador combinado es una mezcla de un tri(hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$))aluminio, tri(hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico. La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles del uno o más de los cocatalizadores de activación es de desde 1:10.000 hasta 100:1. En algunas realizaciones, la razón es de al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1: 1000: y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplea es al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador de activación, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean con

respecto al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) de 0,5: 1 a 10:1, de 1:1 a 6:1, o de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I).

- 5 En algunas realizaciones, cuando se usa más de uno de los cocatalizadores anteriores en combinación con un segundo cocatalizador, uno de los cocatalizadores puede funcionar como un depurador. El propósito del depurador es reaccionar con cualquier agua u otras impurezas presentes en el sistema que de otro modo reaccionarían con el catalizador produciendo una reducción en la eficacia.

10 Poliolefinas

Los sistemas de catalizadores descritos en los párrafos anteriores se utilizan en la polimerización de olefinas, principalmente etileno y propileno. En algunas realizaciones, sólo hay un único tipo de olefina o α -olefina en el esquema de polimerización, creando un homopolímero. Sin embargo, pueden incorporarse α -olefinas adicionales en el procedimiento de polimerización. Los comonómeros de α -olefina no tienen normalmente más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Por ejemplo, el uno o más comonómeros de α -olefina puede seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o, como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

20 Los polímeros a base de etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas, pueden comprender desde al menos el 50 por ciento en moles (% en moles) de unidades monoméricas derivadas de etileno. Por ejemplo, los polímeros a base de etileno, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos los copolímeros) de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros, tal como las α -olefinas, pueden comprender al menos un 60 por ciento en moles de unidades monoméricas derivadas de etileno; al menos el 70 % en moles de unidades monoméricas derivadas de etileno; al menos el 80 % en moles de unidades monoméricas derivadas de etileno; o de 50 a 100 por ciento en moles de unidades monoméricas derivadas de etileno; o de 80 a 100 por ciento en moles de unidades monoméricas derivadas de etileno;

30 En algunas realizaciones, los polímeros a base de etileno pueden comprender al menos el 90 % en moles de unidades derivadas de etileno. Por ejemplo, los polímeros a base de etileno pueden comprender al menos el 93 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; al menos el 96 % en moles de unidades; al menos el 97 % en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, desde el 90 hasta el 100 % en moles de unidades derivadas de etileno; desde el 90 hasta el 99,5 % en moles de unidades derivadas de etileno; o desde el 97 hasta el 99,5 % en moles de unidades derivadas de etileno.

35 En algunas realizaciones del polímero a base de etileno, la cantidad de α -olefina adicional es de menos del 50 por ciento en moles (% en moles); otras realizaciones incluyen al menos del 1 % en moles al 25 % en moles; y en realizaciones adicionales, la cantidad de α -olefina adicional incluye al menos del 5 % en moles al 103 % en moles. En algunas realizaciones, la α -olefina adicional es 1-octeno.

40 Puede emplearse cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir los polímeros a base de etileno. Tales procedimientos de polimerización convencionales incluyen procedimientos de polimerización en disolución, procedimientos de polimerización en fase gaseosa, procedimientos de polimerización en fase de suspensión y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales tales como reactores de tipo bucle, reactores isotérmicos, reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque con agitación, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos, por ejemplo.

45 En una realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en solución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de tipo bucle doble, en donde etileno y, opcionalmente, una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema de catalizadores, tal como se describe en la presente memoria, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En otra realización, el polímero a base de etileno puede producirse mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de tipo bucle doble, en donde etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema de catalizadores en esta descripción, y tal como se describe en el presente documento, y opcionalmente uno o más de otros catalizadores. El sistema de catalizadores, tal como se describe en el presente documento, puede usarse en el primer reactor, o el segundo reactor, opcionalmente en combinación con uno o más de otros catalizadores. En una realización, el polímero a base de etileno puede producirse mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de tipo bucle doble, en donde etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema de catalizadores, tal como se describe en el presente documento, en ambos reactores.

50 En otra realización, el polímero a base de etileno puede producirse mediante polimerización en disolución en un sistema de un único reactor, por ejemplo, un sistema de reactor de un único bucle, en donde se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema de catalizadores, tal como se describe en esta descripción, y opcionalmente uno o más cocatalizadores, tal como se describe en los párrafos anteriores.

65

Los polímeros a base de etileno pueden comprender además uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores de color, tintes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, adyuvantes de procesamiento, estabilizadores contra UV, y combinaciones de los mismos. Los polímeros a base de etileno pueden contener cualquier cantidad de aditivos. Los polímeros a base de etileno pueden comprender desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basándose en el peso de los polímeros a base de etileno y el uno o más aditivos. Los polímeros a base de etileno pueden comprender además cargas, que pueden incluir cargas orgánicas o inorgánicas. Los polímeros a base de etileno pueden contener desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso de cargas tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, talco o $Mg(OH)_2$, basándose en el peso combinado de los polímeros a base de etileno y todos los aditivos o cargas. Los polímeros a base de etileno pueden mezclarse adicionalmente con uno o más polímeros para formar una mezcla.

En algunas realizaciones, un procedimiento de polimerización para producir un polímero a base de etileno puede incluir polimerizar etileno y al menos una α -olefina adicional en presencia de un sistema de catalizadores, en donde el sistema de catalizadores incorpora al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I). El polímero resultante de un sistema de catalizadores de este tipo que incorpora el complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede tener una densidad según la norma ASTM D792, por ejemplo, de 0,850 g/cm³ hasta 0,950 g/cm³, de 0,880 g/cm³ hasta 0,920 g/cm³, de 0,880 g/cm³ hasta 0,910 g/cm³, de 0,880 g/cm³ hasta 0,900 g/cm³.

En otra realización, el polímero resultante del sistema de catalizadores que incluye el complejo de metal-ligando de fórmula (I) tiene una razón de flujo de fusión (I_{10}/I_2) desde 5 hasta 15, en donde el índice de fusión I_2 se mide según la norma ASTM D1238 a 190 °C y 2,16 kg de carga, y el índice de fusión I_{10} se mide según la norma ASTM D1238 a 190 °C y 10 kg de carga. En otras realizaciones, la razón de flujo de fusión (I_{10}/I_2) es de desde 5 hasta 10, y en otras, la razón de flujo de fusión es de desde 5 hasta 9.

En algunas realizaciones, el polímero resultante del sistema de catalizadores que incluye el complejo de metal-ligando de fórmula (I) tiene una distribución de peso molecular (MWD) de desde 1,5 hasta 25, donde MWD se define como M_w/M_n siendo M_w el peso molecular promedio en peso y siendo M_n el peso molecular promedio en número. En otras realizaciones, los polímeros resultantes del sistema de catalizadores tienen una MWD desde 1,5 hasta 6. Otra realización incluye una MWD desde 1,5 hasta 3; y otras realizaciones incluyen una MWD desde 2 hasta 2,5.

Las realizaciones de los sistemas de catalizadores descritos en esta descripción producen propiedades de polímero únicas como resultado de los altos pesos moleculares de los polímeros formados y la cantidad de los comonómeros incorporados en los polímeros.

Todos los disolventes y reactivos se obtienen de fuentes comerciales y se usan tal como se reciben a menos que se indique lo contrario. El tolueno, hexanos, tetrahidrofurano y dietil éter anhidros se purifican mediante el paso a través de alúmina activada y, en algunos casos, el reactivo Q-5. Los disolventes usados para los experimentos realizados en una cámara sellada con guantes con carga de nitrógeno se secan adicionalmente mediante almacenamiento sobre tamices moleculares de 4 Å activados. El material de vidrio para las reacciones sensibles a la humedad se seca en un horno durante la noche antes de su uso. Los espectros de RMN se registraron en espectrómetros Varian 400-MR y VNMR-500. Los datos de ¹H-RMN se informan de la siguiente manera: cambio químico (multiplicidad (a = amplio, s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuartete, p = pentete, sex = sextete, sept = septete y m = multiplete), integración y asignación). Los desplazamientos químicos para los datos de ¹H-RMN se informan en ppm en campo bajo a partir de tetrametilsilano (TMS, escala δ) usando protones residuales en el disolvente deuterado como referencias. Los datos de ¹³C-RMN se determinan con el desacoplamiento de ¹H, y los desplazamientos químicos se informan campo bajo a partir del tetrametilsilano (TMS, escala δ) en ppm usando carbonos residuales en el disolvente deuterado como referencias.

Análisis SymRAD HT-GPC

Los datos de peso molecular se determinaron mediante análisis en un cromatógrafo de permeación de gel de alta temperatura de dilución asistida por robot integrado (Sym-RAD-GPC) construido por Symyx/Dow. Las muestras de polímero se disolvieron por calentamiento durante 120 minutos a 160 °C en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a una concentración de 10 mg/mL estabilizada con 300 partes por millón de hidroxitolueno butilado (BHT). Cada muestra se diluyó a razón de 1 mg/mL inmediatamente antes de la inyección de una alícuota de 250 μ L de la muestra. El GPC se equipó con dos columnas Polymer Labs PLgel 10 μ m MIXED-B (300 x 10 mm) a un caudal de 2,0 mL/minuto a 160 °C. La detección de muestras se realizó usando un detector PolyChar IR4 en modo concentración. Se usó una calibración convencional de patrones estrechos de poliestireno (PS) con unidades aparentes ajustadas a homopolietileno (PE) usando coeficientes de Mark-Houwink conocidos para PS y PE en TCB a esta temperatura.

1-Análisis de incorporación de octeno por IR

El funcionamiento de las muestras para el análisis HT-GPC precede al análisis IR. Para el análisis IR, se utiliza una oblea de silicio HT de 48 pocillos para la deposición y el análisis de la incorporación de 1-octeno de las muestras. Para el análisis, las muestras se calientan a 160 °C durante menos o igual a 210 minutos; las muestras se recalientan para retirar las barras de agitación magnética GPC y se agitan con agitadores de tipo varilla de vidrio en un agitador robótico calentado de J-KEM Scientific. Las muestras se depositan mientras se calientan usando una estación de deposición

Tecan MiniPrep 75, y el 1,2,4-triclorobenceno se evapora de los pocillos depositados de la oblea a 160 °C bajo purga de nitrógeno. El análisis de 1-octeno se realiza en la oblea de silicio HT usando un NEXUS 670 E.P. FT-IR.

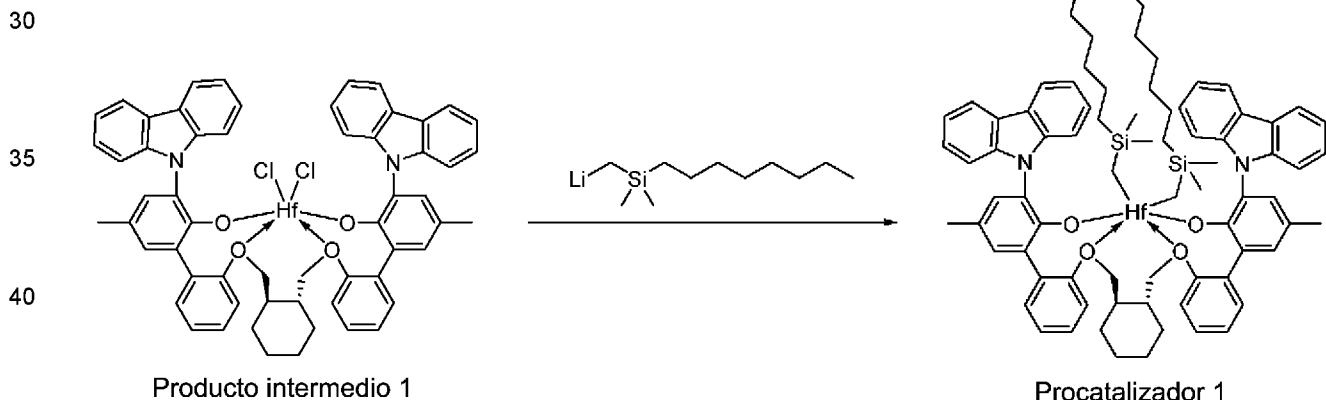
Procedimiento de polimerización en reactor discontinuo

5 Las reacciones de polimerización de reactor discontinuo se llevan a cabo en un reactor autoclave agitado de un galón (3,79 l) que se carga con aproximadamente 1,35 kg de disolvente mixto de alcanos Isopar™ E y 1-octeno (250 g). A continuación, se calienta el reactor a la temperatura deseada y se carga con hidrógeno (si se desea), seguido de una cantidad de etileno para llevar la presión total a aproximadamente 450 psig (2,95 MPa). La alimentación de etileno se pasó a través de una columna de purificación adicional, antes de entrar en el reactor. La composición de catalizador se preparó en una caja seca, bajo atmósfera inerte, mezclando el procatalizador deseado y un cocatalizador (una mezcla de 1,2 equiv de tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina, y 50 equiv de alumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO-3A)), con disolvente adicional, para dar un volumen total de aproximadamente 17 ml. La mezcla de catalizador activado se inyectó rápidamente en el reactor. La presión del reactor y la temperatura se mantuvieron constantes, alimentando etileno durante la polimerización y enfriando el reactor según sea necesario. Después de 10 minutos, la alimentación de etileno se cerró y la solución se transfirió a un hervidor de resina purgado con nitrógeno. El polímero se secó completamente en un horno de vacío, y el reactor se enjuagó completamente con Isopar™ E caliente entre ciclos de polimerización.

Ejemplos

20 El ejemplo 1 comprende procedimientos sintéticos para productos intermedios de procatalizadores, para reactivos utilizados para preparar procatalizadores, y para procatalizadores aislados. Una o más características de la presente descripción se ilustran en vista de los ejemplos de la siguiente manera:

25 Ejemplo 1- Síntesis de procatalizador 1



Una solución del producto intermedio 1 (2,271 g, 1,84 mmol) en una mezcla de benceno (40 ml) y tolueno (40 ml) se enfrió en un congelador con cámara sellada con guantes (-35 °C). Se añadió una solución de 14 ml de dimetiloctilsililmetilitio en hexano (0,13 M, 1,84 mmol) a la solución y la mezcla de reacción se agitó durante el fin de semana a temperatura ambiente, para dar una solución incolora transparente. En este momento, la solución se enfrió en el congelador con cámara sellada con guantes, se añadió dimetiloctilsililmetilitio adicional (5,26 ml, 0,69 mmol), y la mezcla de reacción se agitó durante la noche a 60 °C. Se enfrió tres veces la mezcla de reacción en el congelador con cámara sellada con guantes, se añadió más dimetiloctilsililmetilitio (4,5 ml, 0,59 mmol; 2,8 ml, 0,36 mmoles; 2,2 ml, 0,29 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante la noche. La mezcla de reacción se enfrió y los volátiles se eliminaron a presión reducida. El residuo se extrajo con hexanos calientes (50 °C), el extracto se filtró y los volátiles se eliminaron a presión reducida, para dar el producto como un sólido de color beige ligeramente pegajoso. Esta reacción proporcionó un rendimiento de 2,13 g, 83,6 % de rendimiento.

¹NMR H (400 MHz, benceno-d₆) δ 8,37-8,26 (m, 1,5H), 8,17 (ddt, J = 7,8, 6,8, 1,3 Hz, 1,7H), 8,14-7,82 (m, 3,5H), 7,69-7,17 (m, 13,3H), 7,13-6,64 (m, 10,4H), 4,93 (dd, J = 8,3, 1,2 Hz, 0,9H), 4,68 (dd, J = 8,2, 1,2 Hz, 0,8H), 4,19 (dd, J = 12,4, 8,6 Hz, 1,3H), 3,85 (d, J = 11,0 Hz, 1,1H), 3,76 (d, J = 10,8 Hz, 0,7H), 3,38 (d, J = 12,4 Hz, 1,3H), 3,19 (d, J = 10,9 Hz, 1,1H), 2,21-2,00 (m, 6H), 1,85-0,33 (m, 73H), 0,32-0,25 (m, 4,6H), 0,22-0,04 (m, 5,4H), 0,02 (s, 1H), 0,00--0,13 (m, 2,3H), -0,15 (d, J = 2,5 Hz, 2,6H), -0,33 (s, 1,3H), -0,38 (s, 1,6H), -1,70 (dd, J = 372,3, 13,0 Hz, 1,7H), -1,73 (dd, J = 272,4, 13,1 Hz, 1,8H).

El procatalizador 1, el procatalizador comparativo C1 y el procatalizador comparativo C2 se hicieron reaccionar individualmente usando las condiciones de polimerización en un sistema de reactor único, como se describió

anteriormente. Las propiedades de los polímeros resultantes se indican en la Tabla 2. El procatalizador comparativo C1 tiene una estructura según la fórmula (Ia). Cuando se comparó con el procatalizador comparativo C1 y el procatalizador comparativo C2, se observó un aumento significativo en la solubilidad como porcentaje en peso para el procatalizador 1, que es un complejo de metal-ligando según la fórmula (I).

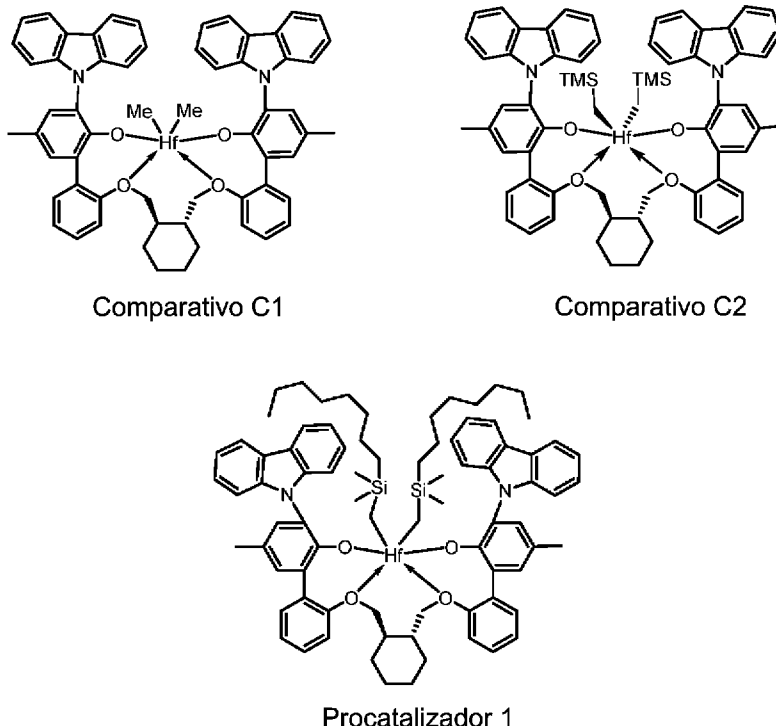


Tabla 1: Datos de solubilidad a 25 °C

Procatalizador	Solubilidad (% en peso)	Relación de solubilidad	Disolvente
Comparativo C1	1,5	N/A	Metilciclohexano
Comparativo C2	1,1	N/A	Isopar™ E
Procatalizador 1	> 10 % en peso	≥ 6,67	Metilciclohexano

Tabla 2: Selección del reactor discontinuo para el procatalizador 1 y el procatalizador comparativo C1

Catalizador	T (°C)	H ₂ ** (mmol)	Eficiencia* (MM g/g)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	Densidad (g/cm ³)
Comparativo C1	160	0	1,82	1.055	2,6	89	0,8909
Comparativo C2	160	0	1,07	1.076	2,5	90	0,8933
Comparativo C2	190	0	0,24	519	2,3	91	0,8949
Comparativo C2	190	0	0,15	494	2,3	91	0,8936

*La eficiencia se define en unidades de 10⁶ gramos de polímero por gramo de metal activo (Hf o Zr).

**H₂ (% en moles) se define como: la fracción molar de hidrógeno, con respecto a etileno, alimentada al reactor.

Tabla 1: Selección del reactor discontinuo para el procatalizador 1 y el procatalizador comparativo C1

Catalizador	T (°C)	**H ₂ (mmol)	*Eficiencia (MM g/g)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	Densidad (g/cm ³)
Comparativo C1	160	0	1,01	1.038	3,0	88	0,8901
Procatalizador 1	160	0	0,09	1.080	2,9	89	0,8915
Procatalizador 1	160	40	0,10	486	2,3	89	0,8929
Comparativo C1	190	0	0,22	495	2,3	90	0,8923

ES 2 967 951 T3

	Catalizador	T (°C)	**H₂ (mmol)	*Eficiencia (MM g/g)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	T_m (°C)	Densidad (g/cm³)
	Procatalizador 1	190	0	0,01	548	2,5	91	0,8951
5	Procatalizador 1	190	40	0,02	313	2,4	92	0,8964

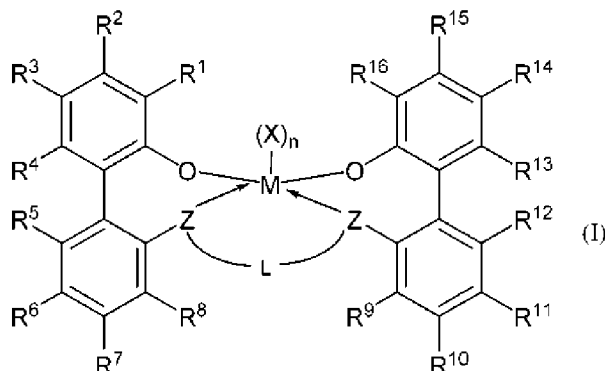
*La eficiencia se define en unidades de 10⁶ gramos de polímero por gramo de metal activo (H para Zr).

**H₂ (% en moles) se define como: la fracción molar de hidrógeno, con respecto a etileno, alimentada al reactor.

10 Condiciones del reactor discontinuo para la Tabla 3: 1,47 kg de Isopar™ E; 100 gramos de octeno; Se añadieron 105 gramos de etileno a 160 °C o se añadieron 88 gramos de etileno a 190 °C; RIBS: la razón de catalizador era de aproximadamente 1,2; La razón de procatalizador:activador fue de 1:1,2; el activador fue [HNMe(C₁₈H₃₇)₂][B(C₆F₅)₄]; se usó MMAO-3A como un eliminador de impurezas a una razón molar MMAO-3A:procatalizador de aproximadamente 50; la presión total fue inicialmente de 2,83 MPa (410 psig).

REIVINDICACIONES

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



en donde:

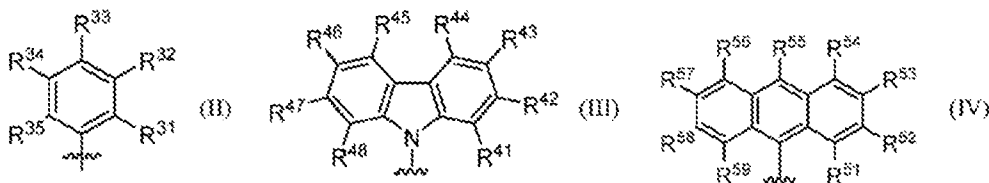
M es un metal elegido de titanio, circonio o hafnio, estando el metal en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4;

cada X se selecciona del grupo que consiste en $-(CH_2)SiR^X_3$, cada R^X es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀), y al menos uno de R^X es hidrocarbilo (C₂-C₃₀), y dos R^X o los tres R^X opcionalmente se unen covalentemente;

n es 2;

cada Z se selecciona independientemente de $-O-$, $-S-$, $-N(R^N)-$, o $-P(R^P)-$;

R^1 y R^{16} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en $-H$, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $-N=C(R^C)_2$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, halógeno, radicales que tienen la fórmula (II), radicales que tienen la fórmula (III) y radicales que tienen la fórmula (IV):



en donde cada uno de R^{31-35} , R^{41-48} y R^{51-59} se selecciona independientemente de $-H$, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R^N)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, o halógeno,

siempre que al menos uno de R^1 o R^{16} sea un radical que tiene la fórmula (II), un radical que tiene la fórmula (III) o un radical que tiene la fórmula (IV);

cada uno de R^{2-4} , R^{5-8} , R^{9-12} y R^{13-15} se selecciona independientemente de $-H$, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, y halógeno;

L es hidrocarbilenilo (C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo (C₂-C₄₀); y

cada R^C , R^P y R^N en la fórmula (I) es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀), o $-H$,

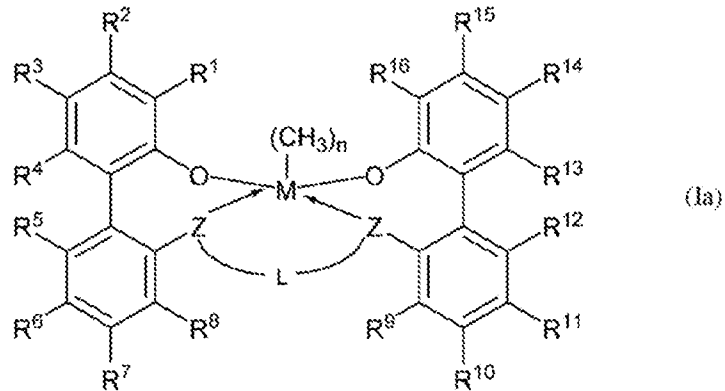
en donde el complejo de metal-ligando según la fórmula (I) tiene una relación de solubilidad W/Y como % en peso de al menos 1,5, en donde W es la solubilidad como % en peso del complejo de metal-ligando de fórmula (I) en MCH a TPE; en donde Y es el % en peso de un complejo de metal-ligando comparativo correspondiente de la fórmula (Ia) en metilciclohexano (MCH) a temperatura y presión estándar (TPE) (temperatura de 22,5 ± 2,5 °C y una presión de aproximadamente 1 atmósfera);

y en donde el complejo comparativo correspondiente tiene una estructura según la fórmula (Ia):

5

10

15



20

en la que M, cada Z, cada R¹⁻¹⁶ y L son todos idénticos a los grupos correspondientes del complejo de metal-ligando según la fórmula (I).

25

2. El procatalizador según la reivindicación 1, en donde:

M es circonio o hafnio;
 cada X es $-(CH_2)Si(CH_2CH_3)_3$; y
 cada Z es oxígeno.

30

3. El procatalizador según la reivindicación 1, en donde:

M es circonio o hafnio;
 cada X se selecciona del grupo que consiste en $-(CH_2)Si(CH_3)(n-Oct)R^X$; y
 cada Z es oxígeno

35

4. El procatalizador según la reivindicación 1, en donde

M es circonio o hafnio;
 cada X es $-(CH_2)_2Si(CH_2CH_3)_3$; y
 cada Z es oxígeno.

40

5. El procatalizador según la reivindicación 1,

M es circonio o hafnio;
 X se selecciona del grupo que consiste en $-(CH_2)Si(n-Oct)R^X_2$; y cada Z es oxígeno.

45

6. El procatalizador según la reivindicación 1, en donde exactamente dos R^X se unen covalentemente o exactamente tres R^X se unen covalentemente.