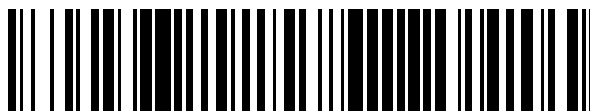


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 117**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2009 E 09767780 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2288630**

54 Título: **Oligómeros basados en propileno terminado en vinilo superior**

30 Prioridad:

**20.06.2008 US 143663**

**23.09.2008 EP 08164840**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.08.2013**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.**

**(100.0%)**

**5200 Bayway Drive**

**Baytown, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:

**BRANT, PATRICK;**

**CROWTHER, DONNA, J. y**

**NARVAEZ, ANDREW, G., JR.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 420 117 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

Oligómeros basados en propileno terminado en vinilo superior

**Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la oligomerización de olefinas, particularmente la oligomerización de propileno-etileno, para producir oligómeros terminados en vinilo.

**Antecedentes de la invención**

Las alfa-olefinas, especialmente las que contienen 6 a 20 átomos de carbono, se han usado como intermedios en la fabricación de detergentes u otros tipos de productos comerciales. Dichas alfa-olefinas también se han usado como monómeros, especialmente en polietileno lineal de baja densidad. Las alfa-olefinas producidas comercialmente están hechas típicamente por oligomerización de etileno. Las alfa-olefinas de cadena más larga, tal como polietilenos terminados en vinilo también se conocen y pueden ser útiles como bloques de construcción que continúan la funcionalización o como macromonómeros.

También se han producido sólidos y líquidos de bajo peso molecular terminados en alilo de etileno o propileno, típicamente para el uso como ramificaciones en reacciones de polimerización. Véase, por ejemplo, Rulhoff, Sascha y Kaminsky ("*Synthesis and Characterization of Defined Branched Poly(propylene)s with Different Microstructures by Copolymerization of Propylene and Linear Ethylene Oligomers (C<sub>n</sub>=26-28) with Metallocenes/MAO Catalysts*", *Macromolecules* 16 2006, 1450-1460), y Kaneyoshi, Hiromu et al. ("*Synthesis of Block and Graft Copolymers with Linear Polyethylene Segments by Combination of Degenerative Transfer Coordination Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization*", *Macromolecules* 38 2005, 5425-5435).

Además, el documento de EE.UU. 4.814.540 describe dicloruro de bis(pentametil-ciclopentadienil)hafnio, dicloruro de bis(pentametil-ciclopentadienil)zirconio y dicloruro de bis(tetrametil-n-butil-ciclopentadienil)hafnio con metilalumoxano en tolueno o hexano con o sin hidrógeno para hacer homo-oligómeros de propileno terminados en vinilo alílico que tienen un bajo grado de polimerización de 2-10. Estos oligómeros no tienen altos Mn y tienen al menos 93% de insaturación de vinilo alílico. Asimismo, estos oligómeros carecen de comonómero y se producen a bajas productividades con un gran exceso de alumoxano (relación molar  $\geq 600$  Al/M; M = Zr, Hf). Adicionalmente, no menos del 60% en peso de disolvente (disolvente + base de propileno) está presente en todos los ejemplos.

Teuben et al. (*J. Mol. Catal.* 62 1990, 277-87) usó  $[Cp^*_2MMe(THT)]+[BPh_4]$ , M = Zr y Hf) para hacer oligómeros de propileno. Para M = Zr se obtuvo una amplia distribución de producto con oligómeros hasta C<sub>24</sub> (Mn 336) a temperatura ambiente. Mientras para M = Hf solo se formaron el dímero 4-metil-1-penteno y el trímero 4,6-dimetil-1-hepteno. El mecanismo de terminación dominante pareció ser la transferencia de beta-metilo desde la cadena en crecimiento de vuelta al centro metálico, como se demostró por estudios de marcaje con deuterio.

X. Yang et al., (*Angew. Chem. Intl Edn. Engl.* 31 1992 1375) describe polipropileno amorfo de bajo peso molecular hecho a bajas temperaturas donde las reacciones mostraron baja actividad y el producto que tenía 90% de vinilos alílicos, respecto a todas las insaturaciones, por <sup>1</sup>H RMN. A partir de ahí, Resconi, et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 114 1992, 1025-1032), describe el uso de centros de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio y bis(pentametilciclopentadienil)hafnio para polimerizar propileno y la terminación beta-metilo obtenida dando por resultado oligómeros y polímeros de bajo peso molecular con cadenas "terminadas en alilo e isobutilo principalmente". Como es el caso en el documento US 4.814.540, los oligómeros producidos no tienen al menos el 93% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de 500 a 20.000 g/mol (como se mide por <sup>1</sup>H RMN), y el catalizador tiene baja productividad (1-12.620 g/mmol de metaloceno.hr; >3000 wppm de Al en los productos).

De forma similar, Small y Brookhart, (*Macromol.* 32 1999, 2322) describe el uso de un catalizador de piridilbis-amido-hierro en una polimerización a baja temperatura para producir materiales de propileno amorfos de bajo peso molecular que tienen aparentemente crecimiento de cadena 2,1 predominante o exclusivo, terminación de cadena por medio de eliminación beta-hidruro, y altas cantidades de grupos terminales vinilo. Dekmezian et al. (*Macromol.* 33, 2000, 8541-8548) describe materiales con hasta aproximadamente 81 por ciento de terminaciones vinilo hechas usando dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil,4-fenil-indenil)hafnio y metilalumoxano en tolueno a aproximadamente 120°C. Los materiales tienen un peso molecular promedio en número de aproximadamente 12.300 (medido con <sup>1</sup>H RMN) y un punto de fusión de aproximadamente 143°C.

Moscardi et al. (*Organomet.* 20, 2001, 1918) describe el uso de dicloruro de *rac*-dimetilsililmetilen-bis(3-t-butil-indenil)zirconio con metilalumoxano en polimerizaciones en cargas de propileno para producir materiales donde "...el grupo terminal alilo siempre prevalece sobre cualquier otro grupo terminal, sobre cualquiera [propeno]". En estas reacciones, el control morfológico estaba limitado y aproximadamente el 60% de los extremos de la cadena son alílicos.

Coates et al. (*Macromol* 2005 38, 6259) describe la preparación de polipropileno sindiotáctico de bajo peso molecular ([*rrrr*] = 0,46-0,93) con aproximadamente 100% de grupos terminales alilo usando dicloruro de bis(fenoxiimina)titanio ((PHI)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>) activado con metilalumoxano modificado (MMAO; relación molar de Al/Ti = 200)

en polimerizaciones por cargas operadas entre -20 y +20°C durante cuatro horas. Para estas polimerizaciones, se disolvió el propileno en tolueno para crear una disolución de tolueno 1,65 M. La productividad del catalizador fue muy baja (0,95 a 1,14 g/mmol de Ti/hr).

El documento JP-2005-336092-A2 describe la fabricación de polímeros de propileno terminados en vinilo usando materiales tales como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, montmorillonita tratada, trietilaluminio, triisopropilaluminio, donde el propileno líquido se alimenta en una suspensión catalítica en tolueno. Este procedimiento produce esencialmente macromonómeros isotácticos que no tienen una cantidad significativa de material amorfo.

Rose et al (Macromolecules 2008, 41, 559-567) describe macromonómeros de poli(etilen-copropileno) que no tienen cantidades significativas de terminaciones de cadena de isobutilo. Se hicieron con dicloruro de bis(fenoxiimina)titanio ((PHI)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>) activado con metilalumoxano modificado (MMAO); intervalo de relación molar de Al/Ti de 150 a 292) en polimerizaciones en semi-cargas (propileno a 30 psi (206,842 KPa) añadido a tolueno a 0°C durante 30 min, seguido por flujo de gas de etileno a 32 psi (220,632 KPa) de sobre-presión a 0°C para tiempos de polimerización de 2,3 a 4 horas para producir copolímero E-P que tiene un Mn de 4800 a 23.300. En cuatro copolimerizaciones presentadas, las terminaciones de cadena alílicas disminuyeron con el aumento de la incorporación de etileno aproximadamente según la ecuación:

$$\% \text{ de terminaciones de cadena alílicas (de insaturaciones totales)} = -0,95 (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) + 100.$$

Por ejemplo, se presentó el 65% de alilo (en comparación con la insaturación total) para el copolímero E-P que contenía 29% de moles de etileno. Esta es la mayor población de alilo alcanzada. Para el 64% en moles de etileno incorporado, solo el 42% de las insaturaciones son alílicas. La productividad de estas polimerizaciones oscilaron de 0,78 x 10<sup>2</sup> g/mmol de Ti/hr a 4,62 x 10<sup>2</sup> g/mmol de Ti/hr.

Antes de este trabajo, Zhu et al. presentó solo copolímero de etileno-propileno terminado en vinilo bajo (~38%) hecho con el catalizador de metalloceno de geometría restringida [C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>N-terc-butyl)Ti]Me<sub>2</sub> activado con B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y MMAO (Macromol 2002 35, 10062-10070 y Macromol Rap. Commun. 2003 24 311-315).

Janiak y Blank resumen una variedad de trabajo relacionado con la oligomerización de olefinas (Macromol. Symp. 236 2006, 14-22).

Rodríguez, et al., en el documento US 2005/0159299 describe la polimerización y oligomerización con compuestos catalíticos en un soporte tratado específicamente y ejemplifica la polimerización con un compuesto catalizador de dimetil-silil-bis(2-metil,4-fenil-indenil)zirconio-dimetilo en un soporte tapado. Dichos catalizadores sin embargo, producen típicamente insaturaciones terminales de aproximadamente 50% de vinilo y aproximadamente 50% de vinilideno (de las terminaciones que están insaturadas).

El ejemplo 18 del documento WO 95/27717 describe el uso de un compuesto de dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(octahidrofluorenil)zirconio con metilalumoxano a 50°C para hacer oligómero de homo-propileno presentado para tener el 95% de terminaciones de alilo, un "grado de oligomerización" de 45 (que probablemente es equivalente a un Mn de aproximadamente 1890), y un contenido de Al estimado de 90.000 ppm. Las actividades aparecen además bajas.

En toda la técnica anterior no se muestran catalizadores que produzcan insaturaciones altas de cadena alílica en altos rendimientos, un amplio intervalo de peso molecular, y con alta productividad para polimerizaciones basadas en propileno, especialmente copolimerizaciones de propileno-etileno. Así, hay aún una necesidad de macromonómeros basados en propileno que tengan terminaciones alilo presentes en altas cantidades (90% o más), con control sobre un amplio intervalo de pesos moleculares que puedan hacerse a temperaturas comerciales (por ejemplo, 25°C y superior) e índices comerciales (5.000 g/mmol/hora de productividad o más). De forma alternativa, hay una necesidad de oligómeros de propileno etileno que tengan robustez estructural (donde la adición de etileno eleva la viscosidad y el parámetro de solubilidad – respecto al propileno – y proporciona marchas de etileno cristizable potencial, mientras disminuye la temperatura de transición al cristal). Además, hay una necesidad de materiales reactivos basados en propileno que tengan terminación de vinilo que puedan usarse como materias primas y o bloques de construcción en muchas aplicaciones.

### Compendio de la invención

Esta invención se refiere a un co-oligómero de propileno que tiene un Mn de 300 a 30.000 g/mol (como se mide por <sup>1</sup>H RMN) que comprende 10 a 90% en moles de propileno y 10 a 90% en moles de etileno, en donde el oligómero tiene al menos X% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales), donde 1) X = (-0,94 (% en moles de etileno incorporado) + 100), cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2) X = 45, cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3) X = (1,83\* (% en moles de etileno incorporado) – 83), cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero.

Esta invención se refiere además a un oligómero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno y menos de 10% en moles de etileno, en donde el oligómero tiene: al menos 93% de terminaciones de cadena alilo,

un Mn de 500 a 20.000 g/mol (como se mide por  $^1\text{H}$  RMN), una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo de vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0, y menos de 1400 ppm de aluminio.

Esta invención se refiere además a un oligómero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno y de 10 a 50% en moles de etileno, en donde el oligómero tiene: al menos 90% de terminaciones de cadena alilo, Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 g/mol (como se mide por  $^1\text{H}$  RMN), y una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo de vinilo alílico de 0,8:1 a 1,3:1,0, en donde los monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes de 0 a 3% en moles.

Esta invención se refiere además a un oligómero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno, de 0,1 a 45% en moles de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de olefina C4 a C12, en donde el oligómero tiene: al menos 87% de terminaciones de cadena alilo (alternativamente al menos 90%), un Mn de 150 a 10.000 g/mol, (como se mide por  $^1\text{H}$  RMN), y una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0.

Esta invención se refiere además a un oligómero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno, de 0,1 a 45% en peso de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de dieno, en donde el oligómero tiene: al menos 90% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de 150 a 10.000 g/mol (como se mide por  $^1\text{H}$  RMN), y una relación de finalización de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,7:1 a 1,35:1,0.

Esta invención se refiere además a un homooligómero, que comprende propileno, en donde el oligómero tiene: al menos 93% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de 500 a 20.000 g/mol (como se mide por  $^1\text{H}$  RMN), una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,2:1,0, y menos que 1400 ppm de aluminio.

Esta invención se refiere además a un procedimiento homogéneo para hacer dichos oligómeros.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de porcentaje de terminaciones de cadena alílicas frente al % en moles de etileno para los Ejemplos 35 y 52 a 61. (Los triángulos son datos de Macromolecules 2008, 41, 559-567. Los cuadrados representan los Ejemplos 52 a 61 y el círculo representa el Ejemplo 35).

La Figura 2 es un cuadro del intervalo de asignaciones de desplazamiento químico para las terminaciones de cadena isobutilo para los copolímeros E-P.

La Figura 3 es un gráfico del % de vinilo (respecto a la población total de olefina de 100%) frente a la temperatura de polimerización ( $T_p$ ) para polipropilenos isotácticos hechos con catalizador J.

#### Descripción detallada

Esta invención se refiere a un homo oligómero de propileno, que comprende propileno y menos que 0,5% en peso de comonómero, preferiblemente 0% en peso de comonómero, en donde el oligómero tiene:

i) al menos 93% de terminaciones de cadena alilo (preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 97%, preferiblemente al menos 98%);

ii) un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 20.000 g/mol, como se mide por  $^1\text{H}$  RMN (preferiblemente 500 a 15.000, preferiblemente 700 a 10.000, preferiblemente 800 a 8.000 g/mol, preferiblemente 900 a 7.000, preferiblemente 1000 a 6.000, preferiblemente 1000 a 5.000);

iii) una relación de terminación de cadena de isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,3:1,0;

iv) menos que 1400 ppm de aluminio, (preferiblemente menos que 1200 ppm, preferiblemente menos que 1000 ppm, preferiblemente menos que 500 ppm, preferiblemente menos que 100 ppm).

Esta invención se refiere a un co-oligómero de propileno que tiene un Mn de 300 a 30.000 g/mol como se mide por  $^1\text{H}$  RMN (preferiblemente 400 a 20.000, preferiblemente 500 a 15.000, preferiblemente 600 a 12.000, preferiblemente 800 a 10.000, preferiblemente 900 a 8.000, preferiblemente 900 a 7.000 g/mol), que comprende de 10 a 90% en moles de propileno (preferiblemente 15 a 85% en moles, preferiblemente 20 a 80% en moles, preferiblemente 30 a 75% en moles, preferiblemente 50 a 90% en moles) y 10 a 90% en moles (preferiblemente 85 a 15% en moles, preferiblemente 20 a 80% en moles, preferiblemente 25 a 70% en moles, preferiblemente 10 a 50% en moles) de uno o más comonómeros de alfa-olefina (preferiblemente etileno, buteno, hexeno u octeno, preferiblemente etileno), en donde el oligómero tiene al menos X% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales), donde: 1)  $X = (-0,94 (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) + 100 \{ \text{alternativamente } 1,20 (-0,94 (\% \text{ de moles de etileno incorporado}) + 100) \})$ , cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2)  $X = 45$  (alternativamente 50, alternativamente 60), cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3)  $X = (1,83* (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83, \{ \text{alternativamente } 1,20 [1,83* (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83, \}$

incorporado) – 83], alternativamente 1,50 [1,83\* (% en moles de etileno incorporado) – 83]], cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero.

Alternativamente X es 80% o más, preferiblemente 85% o más, preferiblemente 90% o más, preferiblemente 95% o más.

- 5 En una realización alternativa el oligómero tiene al menos 80% de terminaciones de cadena isobutilo (en base a la suma de terminaciones de cadena saturadas de isobutilo y n-propilo), preferiblemente al menos 85% de terminaciones de cadena isobutilo, preferiblemente al menos 90% de terminaciones de cadena isobutilo. Alternativamente, el oligómero tiene una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0, preferiblemente 0,9:1 a 1,20:1,0, preferiblemente 0,9:1,0 a 1,1:1,0.
- 10 Esta invención se refiere a un oligómero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno (preferiblemente 95 a 99% en moles, preferiblemente 98 a 9% en moles) y menos que 10% en moles de etileno (preferiblemente 1 a 4% en moles, preferiblemente 1 a 2% en moles), en donde el oligómero tiene:  
  
Al menos 93% de terminaciones de cadena alilo (preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 97%, preferiblemente al menos 98%);
- 15 Un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 400 a aproximadamente 30.000 g/mol, como se mide por <sup>1</sup>H RMN (preferiblemente 500 a 20.000, preferiblemente 600 a 15.000, preferiblemente 700 a 10.000 g/mol, preferiblemente 800 a 9.000, preferiblemente 900 a 8.000, preferiblemente 1000 a 6.000);  
  
Una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0, y
- 20 Menos que 1400 ppm de aluminio, (preferiblemente menos que 1200 ppm, preferiblemente menos que 1000 ppm, preferiblemente menos que 500 ppm, preferiblemente menos que 100 ppm).  
  
Esta invención se refiere además a un oligómero de propileno, que comprende:  
  
Al menos 50 (preferiblemente 60 a 90, preferiblemente 70 a 90)% en moles de propileno y de 10 a 50 (preferiblemente 10 a 40, preferiblemente 10 a 30)% en moles de etileno, en donde el oligómero tiene:  
  
Al menos 90% de terminaciones de cadena alilo (preferiblemente al menos 91%, preferiblemente al menos 93%, preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 98%);
- 25 Un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 20.000 g/mol, como se mide por <sup>1</sup>H RMN (preferiblemente 200 a 15.000, preferiblemente 250 a 15.000, preferiblemente 300 a 10.000, preferiblemente 400 a 9.500, preferiblemente 500 a 9.000, preferiblemente 750 a 9.000); y
- 30 Una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,3:1,0, en donde los monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes de 0 a 3% en moles (preferiblemente al menos 1% en moles, preferiblemente menos que 0,5% en moles, preferiblemente a 0% en moles).  
  
Esta invención se refiere además a un oligómero de propileno, que comprende:  
  
Al menos 50 (preferiblemente al menos 60, preferiblemente 70 a 99,5, preferiblemente 80 a 99, preferiblemente 90 a 98,5)% en moles de propileno, de 0,1 a 45 (preferiblemente al menos 35, preferiblemente 0,5 a 30, preferiblemente 1 a 20, preferiblemente 1,5 a 10)% en moles de etileno, y de 0,1 a 5 (preferiblemente 0,5 a 3, preferiblemente 0,5 a 1)% en moles de olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> (tal como buteno, hexeno u octeno, preferiblemente buteno), en donde el oligómero tiene:  
  
Al menos 90% de terminaciones de cadena alilo (preferiblemente al menos 91%, preferiblemente al menos 93%, preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 98%);
- 40 Un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 150 a aproximadamente 15.000 g/mol, como se mide por <sup>1</sup>H RMN (preferiblemente 200 a 12.000, preferiblemente 250 a 10.000, preferiblemente 300 a 10.000, preferiblemente 400 a 9500, preferiblemente 500 a 9.000, preferiblemente 750 a 9.000); y  
  
Una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0.  
  
Esta invención se refiere además a un oligómero de propileno, que comprende:
- 45 Al menos 50 (preferiblemente al menos 60, preferiblemente 70 a 99,5, preferiblemente 80 a 99, preferiblemente 90 a 98,5)% en moles de propileno, de 0,1 a 45 (preferiblemente al menos 35, preferiblemente 0,5 a 30, preferiblemente 1 a 20, preferiblemente 1,5 a 10)% en moles de etileno, y de 0,1 a 5 (preferiblemente 0,5 a 3, preferiblemente 0,5 a 1)% en moles de dieno (tal como dienos alfa-omega C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> (tal como butadieno, hexadieno, octadieno), norborneno, etilideno norborneno, vinilnorborneno, norbornadieno y dicitlopentadieno), en donde el oligómero tiene:

Al menos 90% de terminaciones de cadena alilo (preferiblemente al menos 91%, preferiblemente al menos 93%, preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 98%);

Un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 150 a aproximadamente 20.000 g/mol, como se mide por  $^1\text{H}$  RMN (preferiblemente 200 a 15.000, preferiblemente 250 a 12.000, preferiblemente 300 a 10.000, preferiblemente 400 a 9.500, preferiblemente 500 a 9.000, preferiblemente 750 a 9.000); y

Una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,7:1 a 1,35:1,0.

Cualquiera de los oligómeros preparados en este documento tiene preferiblemente menos que 1400 ppm de aluminio, preferiblemente menos que 1000 ppm de aluminio, preferiblemente menos que 500 ppm de aluminio, preferiblemente menos que 100 ppm de aluminio, preferiblemente menos que 50 ppm de aluminio, preferiblemente menos que 20 ppm de aluminio, preferiblemente menos que 5 ppm de aluminio.

Esta invención se refiere además a un procedimiento homogéneo, preferiblemente un procedimiento en masa, para hacer dichos oligómeros.

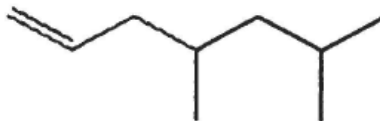
Como se usa en este documento, el término “oligómero” se define por tener un Mn de 100 a 25.000 g/mol como se mide por  $^1\text{H}$  RMN. Cuando un oligómero se denomina como que comprende una olefina, la olefina presente en el oligómero es la forma oligomerizada de la olefina. Un oligómero de propileno es un oligómero que tiene al menos 50% en moles de propileno. Un co-oligómero es un oligómero que comprende al menos dos unidades de monómero diferentes (tal como propileno y etileno). Un homo-oligómero es un oligómero que comprende unidades del mismo monómero (tal como propileno). Como se usa en este documento, Mn es peso molecular promedio en número (medido por  $^1\text{H}$  RMN a menos que se afirme otra cosa, como por ejemplo en la Tabla 3A), Mw es peso molecular promedio en peso (medido por Cromatografía de Permeación en Gel) y Mz es el peso molecular promedio en z (medido por Cromatografía de Permeación en Gel), % en peso es porcentaje en peso, y % en moles es porcentaje en moles. La distribución de peso molecular (MWD) se define por ser Mw (medido por Cromatografía de Permeación en Gel) dividido por Mn (medido por  $^1\text{H}$  RMN). A menos que se anote otra cosa, todas las unidades de peso molecular (por ejemplo, Mw, Mn, Mz) son g/mol.

“Terminaciones de cadena alilo” se define por ser un oligómero que tiene al menos una terminación representada por  $(\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{-oligómero})$ , fórmula I:



grupo terminal vinilo alílico

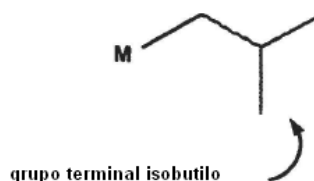
donde el “••••” representa la cadena de oligómero. En una realización preferida las terminaciones de cadena alilo se representa por la fórmula II:



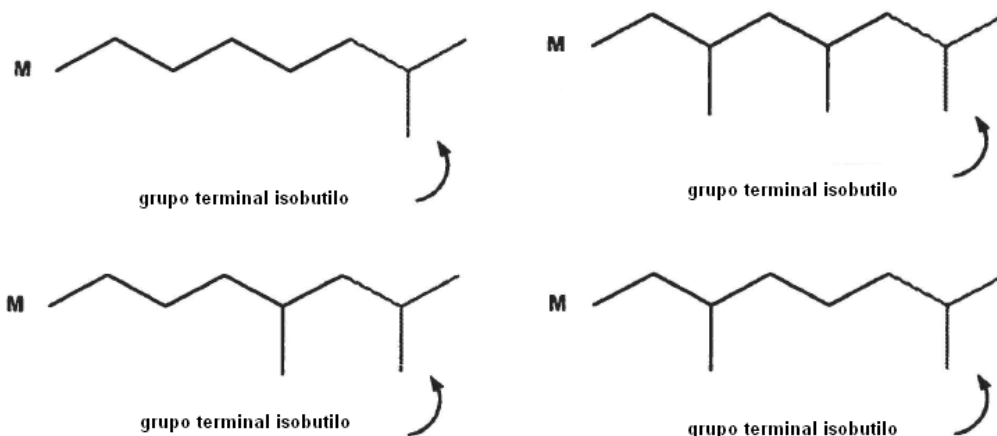
grupo terminal vinilo alílico

La cantidad de terminaciones de cadena alilo se determina usando  $^1\text{H}$  RMN a 120°C usando tetracloroetano deuterado como el disolvente en una máquina de 500 MHz, y en casos selectos confirmado por  $^{13}\text{C}$  RMN. Resconi ha presentado asignaciones de protón y carbono (tetracloroetano perdeuterado puro usado para los espectros de protones mientras que una mezcla 50:50 de tetracloroetano normal y perdeuterado se usó para los espectros de carbono; todos los espectros se grabaron a 100°C en un espectrómetro Bruker AM 300 que opera a 300 MHz para los protones y a 75,43 MHz para el carbono) para oligómeros de propileno terminados en vinilo en J American Chemical Soc 114 1992, 1025-1032 que son útiles en este documento.

“Terminación de cadena isobutilo” se define por ser un oligómero que tiene al menos una terminación representada por la fórmula:



5 donde M representa la cadena de oligómero. En una realización preferida, la terminación de cadena isobutilo se representa por una de las siguientes fórmulas:



donde M representa la cadena de oligómero.

10 El porcentaje de grupos terminales isobutilo se determina usando  $^{13}\text{C}$  RMN (como se describe en la sección de ejemplos) y las asignaciones de desplazamiento químico en Resconi et al, J Am. Chem. Soc. 1992, 114, 1025-1032 para el 100% de oligómeros de propileno y se describe en la Figura 2 para oligómeros E-P.

La “relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico” se define por ser la relación del porcentaje de terminaciones de cadena isobutilo al porcentaje de grupos vinilo alílicos.

15 En una realización preferida, el oligómero de propileno comprende menos que 3% en peso de grupos funcionales seleccionados de hidróxido, arilos y arilos sustituidos, halógenos, alcoxis, carboxilatos, ésteres, acrilatos, oxígeno, nitrógeno y carboxilo, preferiblemente menos que 2% en peso, más preferiblemente menos que 1% en peso, más preferiblemente menos que 0,5% en peso, más preferiblemente menos que 0,1% en peso, más preferiblemente 0% en peso, en base al peso del oligómero.

20 El oligómero preferiblemente tiene un  $M_n$  como se determina por  $^1\text{H}$  RMN de 150 a 25.000 g/mol, 200 a 20.000 g/mol, preferiblemente 250 a 15.000 g/mol, preferiblemente 300 a 15.000 g/mol, preferiblemente 400 a 12.000 g/mol, preferiblemente 750 a 10.000 g/mol. Adicionalmente un intervalo de peso molecular deseable puede ser cualquier combinación de cualquier límite de peso molecular superior con cualquier límite de peso molecular inferior descrito anteriormente.  $M_n$  se determina según los métodos descritos posteriormente en la sección de ejemplos.

25 El oligómero preferiblemente tiene una temperatura de transición al cristal ( $T_g$ ) de menos que  $0^\circ\text{C}$  o menos (como se determina por calorimetría de barrido diferencial como se describe posteriormente), preferiblemente  $-10^\circ\text{C}$  o menos, más preferiblemente  $-20^\circ\text{C}$  o menos, más preferiblemente  $-30^\circ\text{C}$  o menos, más preferiblemente  $-50^\circ\text{C}$  o menos.

30 El oligómero contiene preferiblemente menos que 80% en peso de olefina(s)  $\text{C}_4$ , (tal como isobutileno n-buteno, 2-buteno, isobutileno y butadieno), en base al peso del oligómero, preferiblemente menos que 10% en peso, preferiblemente 5% en peso, preferiblemente menos que 4% en peso, preferiblemente menos que 3% en peso, preferiblemente menos que 2% en peso, preferiblemente menos que 1% en peso, preferiblemente menos que 0,5% en peso, preferiblemente menos que 0,25% en peso de olefina(s)  $\text{C}_4$  en base al peso del oligómero.

De forma alternativa, el oligómero contiene preferiblemente menos que 20% en peso de olefina(s)  $\text{C}_4$  o más (tal como olefinas  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{30}$ , típicamente tal como olefinas  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , típicamente tal como olefinas  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{12}$ , etc.), en base al peso del oligómero, preferiblemente menos que 10% en peso, preferiblemente 5% en peso, preferiblemente menos que 4% en peso, preferiblemente menos que 3% en peso, preferiblemente menos que 2% en peso,

preferiblemente menos que 1% en peso, preferiblemente menos que 0,5% en peso, preferiblemente menos que 0,25% en peso de olefina(s) C<sub>4</sub> en base al peso del oligómero, como se determina por <sup>13</sup>C RMN.

En otra realización, la composición de oligómero producido comprende al menos 50% en peso (preferiblemente al menos 75% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, en base al peso de la composición del oligómero) de olefinas que tienen al menos 36 átomos de carbono (preferiblemente al menos 51 átomos de carbono, preferiblemente al menos 102 átomos de carbono) como se mide por <sup>1</sup>H RMN asumiendo una insaturación por cadena.

En otra realización, la composición del oligómero producido comprende menos que 20% en peso de dímero y trímero (preferiblemente menos que 10% en peso, preferiblemente menos que 5% en peso, más preferiblemente menos que 2% en peso, en base al peso de la composición del oligómero), como se mide por GC.

En otra realización, el oligómero producido en este documento contiene menos que 25 ppm de hafnio, preferiblemente menos que 10 ppm de hafnio, preferiblemente menos que 5 ppm de hafnio en base al rendimiento del polímero producido y la masa de catalizador empleado.

En otra realización, los oligómeros descritos en este documento pueden tener un punto de fusión (DSC de primer fundido) de 60 a 130°C, alternativamente 50 a 100°C. En otra realización, los oligómeros descritos en este documento no tienen punto de fusión detectable por DSC después del almacenaje a temperatura ambiente (23°C) durante al menos 48 horas.

La temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) y la temperatura de transición al cristal (T<sub>g</sub>) se miden usando la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) usando equipo disponible comercialmente tal como un DSC 2920 de TA Instruments. Típicamente, 6 a 10 mg de la muestra, que se ha almacenado a temperatura ambiente durante al menos 48 horas, se sella en una cuba de aluminio y se carga en el instrumento a temperatura ambiente. La muestra se equilibra a 25°C, después se enfría a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min a -80°C. La muestra se mantiene a -80°C durante 5 min y después se calienta a una velocidad de calentamiento de 10°C/min a 25°C. La temperatura de transición al cristal se mide a partir del ciclo de calentamiento. De forma alternativa, la muestra se equilibra a 25°C, entonces se calienta a una velocidad de calentamiento de 10°C/min a 150°C. La transición de fusión endotérmica, si está presente, se analiza para el comienzo de la transición y pico de temperatura. Las temperaturas de fusión presentadas son las temperaturas de fusión pico a partir del primer calentamiento a menos que se especifique otra cosa. Para muestras que presenten múltiples picos, el punto de fusión (o temperatura de fusión) se define por ser la temperatura de fusión pico (es decir, asociado con la respuesta calorimétrica endotérmica mayor en ese intervalo de temperaturas) a partir de la traza de fusión de DSC.

En otra realización, los oligómeros descritos en este documento son un líquido a 25°C.

En otra realización, los oligómeros descritos en este documento tiene un Mw (medido como se describe posteriormente) de 1.000 a 30.000 g/mol, alternativamente 2000 a 25.000 g/mol, alternativamente 3.000 a 20.000 g/mol y/o un Mz de aproximadamente 1700 a aproximadamente 150.000 g/mol, alternativamente 800 a 100.000 g/mol.

Mw y Mz se miden usando un Cromatógrafo de Exclusión por Tamaño a Alta Temperatura (o bien de Waters Corporation o de Polymer Laboratories), equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI), detalles Experimentales, se describen en: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, 6812-6820, (2001) y referencia en él. Se usan tres columnas B mezcladas con 10 mm de PLgel de Polymer Laboratories. El caudal nominal es 0,5 cm<sup>3</sup>/min, y el volumen de inyección nominal es 300 µL. Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidas en un horno mantenido a 135°C. El disolvente para el experimento SEC se prepara disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como un antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado de reactivo de Aldrich. La mezcla de TCB se filtra entonces a través de un pre-filtro de cristal de 0,7 µm y posteriormente a través de un filtro de Teflón de 0,1 µm. El TCB se desgasifica entonces con un desgasificador en línea antes de entrar el SEC. Las disoluciones poliméricas se preparan colocando polímero seco en un envase de cristal, añadiendo la cantidad deseada de TCB, después calentando la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se miden de forma gravimétrica. Las densidades de TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135°C. La concentración por inyección es de 1,0 a 2,0 mg/ml, con menores concentraciones usándose para muestras de mayor peso molecular. Antes de hacer marchar cada muestra se purgan el detector DRI y el inyector. El caudal en el aparato se aumenta entonces a 0,5 ml/minutos, y el DRI se deja estabilizar durante 8 a 9 horas antes de inyectar la primera muestra. La concentración, c, en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la señal DRI restada a la línea base, I<sub>DRI</sub>, usando la siguiente ecuación:

$$c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

donde K<sub>DRI</sub> es una constante determinada calibrando el DRI, y (dn/dc) es el incremento del índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n = 1,500 para TCB a 135°C y λ = 690 nm. Para el propósito de esta invención y las reivindicaciones de la misma (dn/dc) = 0,104 para polímeros de propileno y 0,1 para otros. Las unidades en los

parámetros a lo largo de esta descripción del método SEC son tal que la concentración se expresa en g/cm<sup>3</sup>, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dL/g.

La distribución de peso molecular (Mw/Mn – por GPC-DRI) se determina por el método anterior. En algunas realizaciones, los oligómeros de esta invención tienen un Mw/Mn (por GPC-DRI) de 1,5 a 20, alternativamente 1,7 a 10.

#### Procedimiento de oligomerización

Esta invención se refiere además a un procedimiento homogéneo, preferiblemente un procedimiento en masa, para hacer los oligómeros descritos en este documento. En una realización preferida, propileno y comonómeros opcionales (tal como etileno) pueden oligomerizarse haciendo reaccionar un sistema catalítico (que comprende compuesto(s) de metalloceno, y uno o más activadores) con las olefinas. Otros aditivos pueden usarse también, como se desee, tal como barredores y/o hidrógeno. Puede usarse cualquier suspensión convencional, masa homogénea, disolución, suspensión o procedimiento de oligomerización a alta presión. Dichos procedimientos pueden hacerse marchar en un modo de carga, semi-carga o continuo. Dichos procedimientos y modos son bien conocidos en la técnica. Se prefieren los procedimientos de polimerización homogéneos. (Un procedimiento de polimerización homogéneo se define por ser un procedimiento donde al menos el 90% en peso del producto es soluble en el medio de reacción). Se prefiere particularmente un procedimiento homogéneo de masa. (Un procedimiento de masa se define por ser un procedimiento donde la concentración de monómero en todas las alimentaciones al reactor es 70% en volumen o más). De forma alternativa, ningún disolvente o diluyente está presente o se añade en el medio de reacción, (excepto para las pequeñas cantidades usadas como el vehículo para el sistema catalítico u otros aditivos, o cantidades típicamente encontradas con el monómero; por ejemplo, propano en propileno).

Diluyentes/disolventes adecuados para la oligomerización incluyen líquidos inertes no coordinantes. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal o ramificada tal como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de los mismos tal como puede encontrarse comercialmente (Isopars); hidrocarburos perhalogenados tal como alcanos C<sub>4-10</sub> perfluorados, clorobenceno, y compuestos aromáticos y aromáticos alquilsustituídos tal como benceno, tolueno, mesitileno y xileno. Disolventes adecuados incluyen además olefinas líquidas que pueden actuar como monómeros o comonómeros que incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno. También son adecuadas las mezclas de los anteriores.

En una realización preferida, la concentración de alimentación para la oligomerización es 60% en volumen de disolvente o menos, preferiblemente 40% en volumen o menos, preferiblemente 20% en volumen o menos. Preferiblemente la oligomerización se hace marchar en un procedimiento en masa.

Aditivos adecuados al procedimiento de oligomerización pueden incluir uno o más barredores, promotores, modificadores, agentes reductores, agentes oxidantes, hidrógeno, alquilos de aluminio o silanos.

En una realización preferida está presente hidrógeno en el reactor de oligomerización a una presión parcial de 0,001 a 50 psig (6,89 a 344738 Pa), preferiblemente de 0,01 a 25 psig (68,95 a 172369 Pa), más preferiblemente 0,1 a 10 psig (689,47 a 68947 Pa). Se ha encontrado que en los actuales sistemas, el hidrógeno puede usarse para proporcionar actividad aumentada sin afectar significativamente la capacidad del catalizador para producir terminaciones de cadena alílicas. Preferiblemente la actividad catalítica (calculada como g/mmol de catalizador/hr) es al menos 20% mayor que la misma reacción sin hidrógeno presente, preferiblemente al menos 50% mayor, preferiblemente al menos 100% mayor.

En una realización alternativa, la productividad al menos 4500 g/mmol/hora, preferiblemente 5000 o más g/mmol/hora, preferiblemente 10.000 o más g/mmol/hr, preferiblemente 50.000 o más g/mmol/hr.

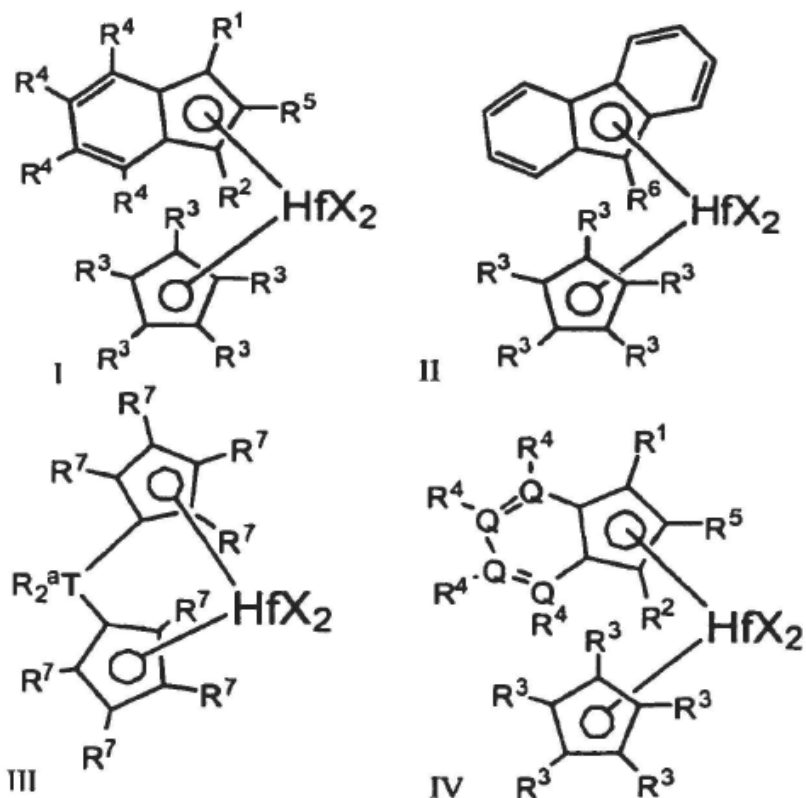
En una realización alternativa, la productividad es al menos 80.000 g/mmol/hr, preferiblemente al menos 150.000 g/mmol/hr, preferiblemente al menos 200.000 g/mmol/hr, preferiblemente al menos 250.000 g/mmol/hr, preferiblemente al menos 300.000 g/mmol/hr.

Las oligomerizaciones preferidas pueden hacerse marchar a temperaturas y/o presiones típicas, tal como de 25 a 150°C, preferiblemente 40 a 120°C, preferiblemente 45 a 80°C, y preferiblemente de 0,35 a 10 MPa, preferiblemente de 0,45 a 6 MPa, preferiblemente de 0,5 a 4 MPa.

En una oligomerización típica, el tiempo de residencia de la reacción es hasta 60 minutos, preferiblemente entre 5 a 50 minutos, preferiblemente 10 a 40 minutos.

## Compuesto catalítico

Los compuestos catalíticos útiles en este documento incluyen uno o más compuesto(s) de metalloceno representados por las fórmulas:



5 donde

Hf es hafnio;

10 cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres o una combinación de los mismos, preferiblemente, metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro, (alternativamente dos X pueden formar una parte de un anillo o sistema anular condensado);

cada Q es, independientemente carbono o un heteroátomo, preferiblemente C, N, P, S (preferiblemente al menos un Q es un heteroátomo, alternativamente al menos dos Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos tres Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos cuatro Q son heteroátomos iguales o diferentes);

15 cada R<sup>1</sup> es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R<sup>1</sup> puede ser igual o diferente de R<sup>2</sup>;

20 cada R<sup>2</sup> es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal que al menos uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> no sea hidrógeno, preferiblemente ambos de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no son hidrógeno, preferiblemente R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> no están ramificados;

25 cada R<sup>3</sup> es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal que, sin embargo, al menos tres grupos R<sup>3</sup> no sean hidrógeno (alternativamente cuatro grupos R<sup>3</sup> no son hidrógeno, alternativamente cinco grupos R<sup>3</sup> no son hidrógeno);

{alternativamente, cuando el compuesto catalítico se usa para hacer el homo-oligómero, entonces cada R<sup>3</sup> es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de

- 5 carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal que sin embargo: 1) todos los cinco grupos R<sup>3</sup> sean metilo, o 2) cuatro grupos R<sup>3</sup> no sean hidrógeno y al menos un grupo R<sup>3</sup> sea un hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente al menos dos, tres, cuatro o cinco grupos R<sup>3</sup> sea un hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>);
- 10 cada R<sup>4</sup> es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un heteroátomo o grupo que contiene un heteroátomo, preferiblemente un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propilfenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido, (tal como CH<sub>2</sub>SiR', donde R' es un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);
- 15 R<sup>5</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;
- 15 R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;
- 20 cada R<sup>7</sup> es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal que sin embargo al menos siete grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno, alternativamente al menos ocho grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno, alternativamente todos los grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno, (preferiblemente los grupos R<sup>7</sup> en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de Fórmula IV no son hidrógeno);
- N es nitrógeno;
- T es un puente, preferiblemente, Si o Ge, preferiblemente Si;
- 25 cada R<sup>a</sup>, es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido, y dos R<sup>a</sup> pueden formar una estructura cíclica que incluye sistemas anulares aromáticos, parcialmente saturados, o cíclicos saturados o condensados;
- Y con tal que además cualquiera de dos grupos R adyacentes puedan formar un anillo condensado o sistema anular condensado multicentro donde los anillos pueden ser aromáticos, parcialmente saturados o saturados.
- 30 El término "sustituido" significa que un grupo hidrógeno se ha sustituido con un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo. Por ejemplo metilciclopentadieno (Cp) es un grupo Cp sustituido con un grupo metilo y alcohol etílico es un grupo etilo sustituido con un grupo -OH.
- En una realización alternativa, al menos un grupo R<sup>4</sup> no es hidrógeno, alternativamente al menos dos grupos R<sup>4</sup> no son hidrógeno, alternativamente al menos tres grupos R<sup>4</sup> no son hidrógeno, alternativamente al menos cuatro grupos R<sup>4</sup> no son hidrógeno, alternativamente todos los grupos R<sup>4</sup> no son hidrógeno.
- Los compuestos catalíticos que son particularmente útiles en esta invención incluyen uno o más de:
- 35 (1,3-dimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3,4,7-tetrametilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dietilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dipropilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 40 (1-metil,3-propilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dimetilindenil)(tetrametilpropilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,2,3-trimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dimetilbencindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (2,7-bis-t-butilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 45 (9-metilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (2,7,9-trimetilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,

$\mu$ -dihidrosilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,

$\mu$ -dihidrosilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,

$\mu$ -dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(3-propiltrimetilciclopentadienil)hafnio dimetilo, y

$\mu$ -dicioopropilsilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio dimetilo.

- 5 En una realización alternativa, el “dimetilo” después del metal de transición en la lista de compuestos catalíticos anterior se sustituye con un dihaluro (tal como dicloruro o difluoruro) o un bisfenóxido, particularmente para usar con un activador de alumoxano.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalíticos.

- 10 Los términos “cocatalizador” y “activador” se usan en este documento de forma intercambiable y se definen por ser cualquier compuesto que puede activar cualquiera de los compuestos catalíticos descritos anteriormente convirtiendo el compuesto catalítico neutro a un catión del compuesto catalítico activo catalíticamente. Activadores no limitantes, por ejemplo, incluyen alumoxanos, alquilos de aluminio, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores de tipo convencional. Activadores preferidos incluyen típicamente compuestos de alumoxano, compuestos de alumoxano modificados, y compuestos precursores de anión ionizante que extraen
- 15 un ligando metálico, unido en  $\sigma$ , reactivo, que hace el complejo metálico catiónico y proporciona un anión no coordinante o débilmente coordinante, que equilibra la carga.

- En una realización, los activadores de alumoxano se utilizan como un activador en la composición catalítica. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen sub-unidades  $-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-$ , donde  $\text{R}^1$  es un grupo alquilo. Ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como
- 20 activadores catalíticos, particularmente cuando el ligando extraíble es un alquilo, haluro, alcóxido o amida. Mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados pueden usarse también. Puede ser preferible usar un metilalumoxano visualmente claro. Un alumoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir una disolución clara o el alumoxano claro puede decantarse a partir de la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc., bajo la marca registrada Modified Methylalumoxane tipo 3A, cubierto bajo el número de patente US 5.041.584).
- 25

- Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador a un exceso molar de 5000 veces de Al/M sobre el precursor catalítico (por sitio catalítico de metal). El mínimo de activador a precursor catalítico es una relación molar 1:1. Intervalos preferidos alternativos
- 30 incluyen hasta 500:1, alternativamente hasta 200:1, alternativamente hasta 100:1, alternativamente de 1:1 a 50:1.

Los compuestos de alquilaluminio u organoaluminio que pueden utilizarse como co-activadores (o basureros) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio.

Activadores ionizantes

- 35 Está dentro del alcance de esta invención el usar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide de tris-perfluorofenilboro o un precursor metaloide de tris-perfluoronaftilboro, aniones de heteroborano polihalogenado (documento WO 98/43983), ácido bórico (Patente de EE.UU. núm. 5.942.459) o una combinación de los mismos. También está dentro del alcance de esta invención el usar activadores neutros o iónicos solos o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado. Los activadores más preferidos son los iónicos, no los boranos neutros.

- 40 Ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro tri-sustituido, telurio, aluminio, galio e indio o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, alquenilos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, arilos mono o multicíclicos (que incluyen halosustituidos), alquilos, y compuestos de alquenilo y mezclas de los mismos, prefiriéndose los grupos alquenilo que tienen 1 a 20 átomos de
- 45 carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (que incluyen arilos sustituidos). Más preferiblemente, los tres grupos son alquilos que tienen 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Lo más preferiblemente, el activador estequiométrico neutro es tris-perfluorofenilboro o tris-perfluoronaftilboro.

- 50 Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, aunque no coordinado a, o solo coordinado aproximadamente al ión restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos se describen en las publicaciones Europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y las Patentes de EE.UU. núms. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 6.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124 y la Serie de Solicitud de Patente de EE.UU. núm. 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1994.
- 55

Los catalizadores iónicos pueden hacerse reaccionar de forma preparada con un compuesto de metal de transición con algunos ácidos de Lewis neutros, tal como  $B(C_6F_5)_3$ , que sobre reacción con el ligando hidrolizable (X) del compuesto de metal del transición forma un anión, tal como  $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$ , que estabiliza las especies metálicas de transición catiónicas generadas por la reacción. Los catalizadores pueden prepararse, y preferiblemente lo hacen, con componentes activadores que son compuestos o composiciones iónicas.

Los compuestos útiles como un componente activador en la preparación de los sistemas catalíticos iónicos usados en el procedimiento de esta invención comprenden un catión, que es preferiblemente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible cuyo anión es relativamente grande (voluminoso), capaz de estabilizar las especies catalíticas activas (el catión del Grupo 4) que se forma cuando los dos compuestos se combinan y dicho anión será suficientemente lábil para desplazarse por sustratos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tal como éteres, aminas. Dos clases de aniones no coordinantes compatibles se han descrito en los documentos EP-A0 277.003 y EP-A0 277.004 publicada en 1988: 1) complejos de coordinación aniónicos que comprenden una pluralidad de radicales lipofílicos coordinados de forma covalente y recubriendo un núcleo de metal o metaloide que porta la carga central, y 2) aniones que comprenden una pluralidad de átomos de boro tal como carboranos, metal-acarboranos y boranos.

En una realización preferida, los activadores estequiométricos incluyen un catión y un componente aniónico, y pueden representarse por la siguiente fórmula:



en donde L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno;  $(L-H)^+$  es un ácido de Bronsted;  $A^{d-}$  es un anión no coordinante que tiene la carga d-; y d es un número entero de 1 a 3.

El componente catiónico,  $(L-H)^+$  puede incluir ácidos de Bronsted tal como bases de Lewis protonadas capaces de protonar un resto, tal como un alquilo o arilo, a partir del metaloceno de ligando voluminoso que contiene precursor catalítico de metal de transición, dando por resultado una especie de metal de transición catiónico.

El catión activador  $(L-H)^+$  puede ser un ácido de Bronsted, capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición dando por resultado un catión de metal de transición, que incluyen amonios, oxonios, fosfonios, sililios y mezclas de los mismos, preferiblemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilnilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilanilina, p-nitro-N,N-dimetilanilina, fosfonios a partir de trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilfosfina, oxonios a partir de éteres, tal como dimetiléter-dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios a partir de tioéteres tal como dietiltioéteres y tetrahidrotiofeno, y mezclas de los mismos.

El componente anión  $A^{d-}$  incluyen aquellos que tienen la fórmula  $[M^{k+}Q_n]^{d-}$  en donde k es un número entero de 1 a 3; n es un número entero de 2 a 6;  $n - k = d$ ; M es un elemento seleccionado del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente boro o aluminio, y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido con puente o sin puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbiló, halocarbiló sustituido, y radicales hidrocarbilo halosustituido, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la condición de que no más que 1 vez Q es un haluro. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente cada Q es un grupo arilo fluorado, y lo más preferiblemente, cada Q es un grupo pentafluorarilo. Ejemplos de  $A^{d-}$  adecuados incluyen además compuesto de diboro como se describe en la Patente de EE.UU. Núm. 5.447.895, que se incorpora totalmente en este documento por referencia.

Ejemplos ilustrativos, aunque no limitantes, de compuestos de boro que pueden usarse como un cocatalizador activador en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención, son sales de amonio tri-sustituidas tales como:

Tetrafenilborato de trimetilamonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrafenilborato de tropilio, tetrafenilborato de trifenilcarbenio, tetrafenilborato de trifenilfosfonio, tetrafenilborato de trietilsililio, tetrafenilborato de benceno(diazonio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis-(2,3,4,6-

5 tetrafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilsililio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilsililio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de benceno(diazonio) y sales de dialquilamonio tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitclohexilamonio; y sales de fosfonio tri-sustituidas adicionales tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

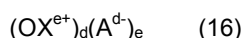
Lo más preferiblemente, el activador estequiométrico iónico  $(L-H)_d^+ (A^d)^-$  es, tetrakis(perfluoronaftil)borato de dimetilalanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio o tetrakis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

En una realización, un método de activación que usa compuestos iónicos de ionización que no contienen un protón activo aunque capaces de producir un catión catalítico de metaloceno con ligando voluminoso y sus aniones no coordinantes, también se contemplan, y se describen en los documentos EP-A 0 426 637, EP-A 0 573 403 y la Patente de EE.UU. núm. 5.387.568.

El término "anión no coordinante" (NCA) significa un anión que o bien no se coordina a dicho catión o que está solo débilmente coordinado con dicho catión permaneciendo así suficientemente lábil para desplazarse por una base de Lewis neutra. Aniones no coordinantes "compatibles" son aquellos que no se degradan a la neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión de manera que provoque que forme un compuesto de metaloceno coordinado con cuatro posiciones neutro y un subproducto neutro a partir del anión. Los aniones no coordinantes útiles de acuerdo con esta invención son aquellos que son compatibles, estabilizan el catión de metaloceno en el sentido de equilibrar su carga iónica a +1, retienen aún suficiente labilidad para permitir el desplazamiento por un monómero etilénicamente o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Además de estos compuestos activadores o co-catalizadores, se usan barredores como tri-isobutilaluminio o tri-octilaluminio.

El procedimiento de la invención puede emplear también compuestos cocatalíticos o compuestos activadores que son inicialmente ácidos de Lewis neutros pero forman un complejo metálico catiónico y un anión no coordinante, o un complejo zwitteriónico bajo reacción con los compuestos de la invención. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)boro o aluminio actúan para extraer un ligando hidrocarbilo o hidruro para dar un complejo metálico catiónico de la invención y un anión no coordinante estabilizante, véase los documentos EP-A 0 427 697 y EP-A 0 520 732 para ilustraciones de compuestos de metaloceno con análogos del Grupo 4. Además, véase los métodos y compuestos del documento EP-A 0 495 375. Para la formación de complejos zwitteriónicos que usan compuestos análogos del Grupo 4, véase las Patentes de EE.UU. 5.624.878; 5.486.632 y 5.527.929.

Otro cocatalizador activador, formador de iones, adecuado, comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en donde  $OX^{e+}$  es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de  $e+$ ; e es un número entero de 1 a 3; y  $A^{d-}$ , y de son como se definen anteriormente. Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo,  $Ag^+$  o  $Pb^{2+}$ . Realizaciones preferidas de  $A^{d-}$  son los aniones definidos anteriormente con respecto a los activadores que contienen ácido de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

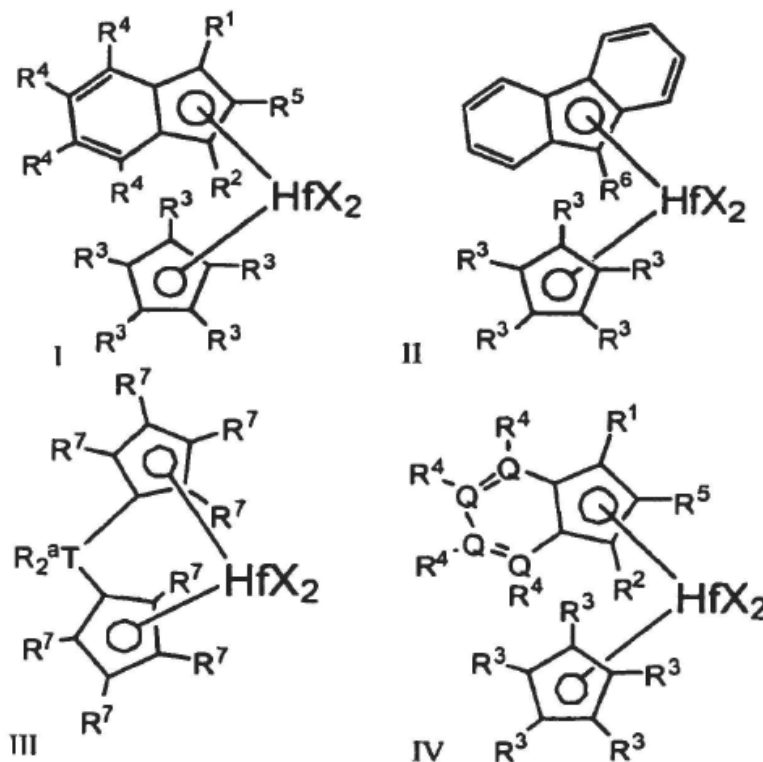
La relación típica de activador NCA a precursor catalítico es una relación molar 1:1. Intervalos preferidos alternativos incluyen de 0,1:1 a 100:1, alternativamente de 0,5:1 a 200:1, alternativamente de 1:1 a 500:1, alternativamente de 1:1 a 1000:1. Un intervalo particularmente útil es de 0,5:1 a 10:1, preferiblemente 1:1 a 5:1.

#### Combinaciones de activadores

- 5      Está dentro del alcance de la invención que los compuestos catalíticos puedan combinarse con uno o más activadores o métodos de activación descritos anteriormente. Por ejemplo, una combinación de activadores se han descrito en las Patentes de EE.UU. núms. 5.153.157 y 5.453.410, la publicación europea EP-B1 0 573 120, y las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044. Estos documentos tratan todos del uso de un alumoxano en combinación con un activador de ionización.
- 10     En otra realización esta invención se refiere a:
  1. Un co-oligómero que tiene un Mn de 300 a 30.000 g/mol que comprende 10 a 90% en moles de propileno y 10 a 90% en moles de etileno, en donde el oligómero tiene al menos X% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales como se mide por  $^1\text{H}$  RMN), donde 1)  $X = (-0,94 (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) + 100)$ , cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2)  $X = 45$ , cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3)  $X = (1,83* (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83)$ , cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero.
  2. El oligómero del párrafo 1 en donde el oligómero tiene más de 90% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales).
  3. El oligómero del párrafo 1 en donde el oligómero comprende de 15 a 95% en peso de etileno y tiene más de 80% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales).
  4. El oligómero del párrafo 1 en donde el oligómero comprende de 30 a 95% en peso de etileno y tiene más del 70% de terminaciones de cadena de alilo (respecto a las insaturaciones totales).
  5. El oligómero del párrafo 1 en donde el oligómero comprende de 30 a 95% en peso de etileno y tiene más de 90% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales).
- 25     6. Un oligómero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno y menos de 10% en moles de etileno en donde el oligómero tiene: al menos 93% de terminaciones de cadena alilo, un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 20.000 g/mol, una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0, y menos de 1400 ppm de aluminio.
- 30     7. Un oligómero de propileno, que comprende: al menos 50% en moles de propileno y de 10 a 50% en moles de etileno, en donde el oligómero tiene: al menos 90% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 g/mol, y una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,2:1,0, en donde los monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes de 0 a 3% en moles.
- 35     8. Un oligómero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno, de 0,1 a 45% en moles de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de olefina  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , en donde el oligómero tiene: al menos 90% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 g/mol, y una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0.
- 40     9. Un oligómero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno, de 0,1 a 45% en moles de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de dieno, en donde el oligómero tiene: al menos 90% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 g/mol, y una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,7:1 a 1,35:1,0.
- 45     10. Un homo-oligómero, que comprende propileno, en donde el oligómero tiene: al menos 93% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de aproximadamente 500 a aproximadamente 20.000 g/mol, una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,2:1,0, y menos de 1400 ppm de aluminio.
- 50     11. El oligómero de cualquiera de los párrafos 1 a 10, en donde el oligómero es un líquido a 25°C.
12. El oligómero de cualquiera de los párrafos 1-11, en donde el Mn es aproximadamente 500 a aproximadamente 7.500 g/mol, el Mw es 1.000 a aproximadamente 20.000 g/mol, y el Mz es aproximadamente 1400 (alternativamente 1700) a aproximadamente 150.000 g/mol.
13. El oligómero de cualquiera de los párrafos 1-12, en donde el oligómero no tiene punto de fusión detectable por DSC después del almacenaje a temperatura ambiente durante al menos 48 horas.
14. El oligómero de cualquiera de los párrafos 1-12, en donde el oligómero tiene un pico de fusión de aproximadamente 60°C a aproximadamente 130°C.

15. Un procedimiento homogéneo para hacer el co-oligómero de propileno de cualquiera de los párrafos anteriores 1 a 14, teniendo dicho procedimiento productividad de al menos  $4,5 \times 10^3$  g/mmol/hora, en donde el procedimiento comprende:

- 5 poner en contacto, a una temperatura de 35°C a 150°C, propileno, 0,1 a 70% en moles de etileno y de 0 a aproximadamente 5% en peso de hidrógeno en presencia de un sistema catalítico que comprende un activador y al menos un compuesto de metaloceno representado por las fórmulas:



donde

Hf es hafnio;

- 10 cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres o una combinación de los mismos, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro (alternativamente dos X pueden formar una parte de un anillo o un sistema anular condensado);

- 15 cada Q es, independientemente carbono o un heteroátomo, preferiblemente C, N, P, S (preferiblemente al menos un Q es un heteroátomo, alternativamente al menos dos Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos tres Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos cuatro Q son heteroátomos iguales o diferentes);

cada  $R^1$  es, independientemente, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo,  $R^1$  puede ser igual o diferente a  $R^2$ ;

- 20 cada  $R^2$  es, independientemente, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, preferiblemente  $R^1$  y/o  $R^2$  no están ramificados;

- 25 cada  $R^3$  es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$  sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal que sin embargo, al menos tres grupos  $R^3$  no sean hidrógeno (alternativamente cuatro grupos  $R^3$  no son hidrógeno, alternativamente cinco grupos  $R^3$  no son hidrógeno);

cada  $R^4$  es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo, preferiblemente un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20

átomos de carbono, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$  sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propil-fenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido (tal como  $CH_2SiR'$ , donde  $R'$  es un hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);

- 5  $R^5$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

$R^6$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

- 10 cada  $R^7$  es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal que sin embargo, al menos siete grupos  $R^7$  no sean hidrógeno, alternativamente al menos ocho grupos  $R^7$  no sean hidrógeno, alternativamente todos los grupos  $R^7$  no sean hidrógeno (preferiblemente los grupos  $R^7$  en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de Fórmula IV no sean hidrógeno);

N es nitrógeno;

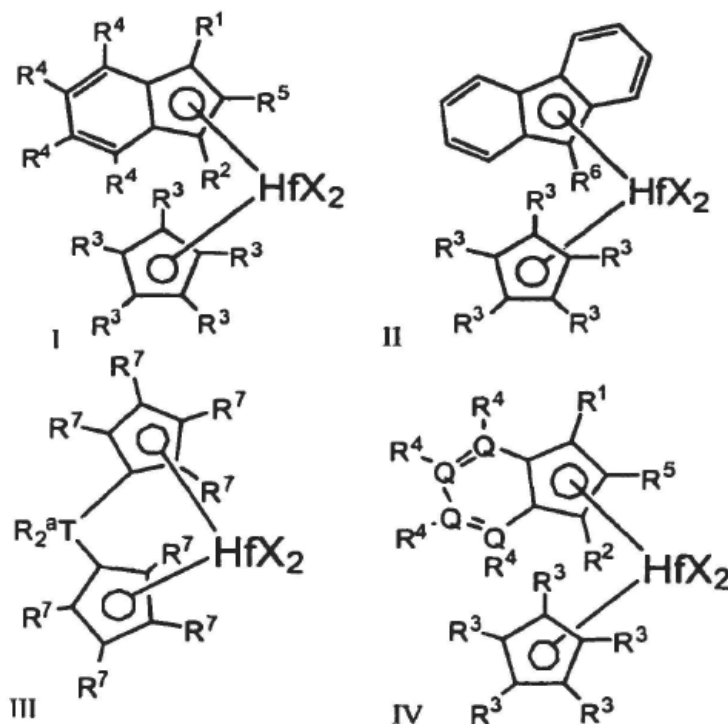
- 15 T es un puente, preferiblemente, Si o Ge, preferiblemente Si;

cada  $R^a$ , es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido, y dos  $R^a$  pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema anular aromático, parcialmente saturado, o cíclico saturado o condensado;

- 20 Y con tal que además cualquiera de dos grupos R adyacentes puedan formar un anillo condensado o sistema anular condensado multicentro donde los anillos pueden ser aromáticos, parcialmente saturados o saturados.

16. Un procedimiento homogéneo para hacer el homo-oligómero de propileno de cualquiera de los párrafos 1 a 14, teniendo dicho procedimiento una productividad de al menos  $4,5 \times 10^6$  g/mol/min, en donde el procedimiento comprende:

- 25 poner en contacto, a una temperatura de  $30^\circ C$  a  $120^\circ C$ , propileno, 0% en moles de comonomero y de 0 a 5% en peso de hidrógeno en presencia de un sistema catalítico que comprende un activador y al menos un compuesto de metalloceno representado por las fórmulas:



donde

Hf es hafnio;

- cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres, o una combinación de los mismos, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro (alternativamente, dos X pueden formar una parte de un anillo o un sistema anular condensado);
- 5 cada Q es, independientemente, carbono o un heteroátomo, preferiblemente C, N, P, S (preferiblemente al menos un Q es un heteroátomo, alternativamente al menos dos Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos tres Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos cuatro Q son heteroátomos iguales o diferentes);
- 10 cada R<sup>1</sup> es, independientemente, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R<sup>1</sup> puede ser igual o diferente que R<sup>2</sup>;
- cada R<sup>2</sup> es, independientemente, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, preferiblemente R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> no están ramificados;
- 15 cada R<sup>3</sup> es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal que sin embargo: 1) todos los cinco grupos R<sup>3</sup> sean metilo, o 2) cuatro grupos R<sup>3</sup> no sean hidrógeno y al menos un grupo R<sup>3</sup> sea un hidrocarbilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido (preferiblemente al menos dos, tres, cuatro o cinco grupos R<sup>3</sup> son un hidrocarbilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido);
- 20 cada R<sup>4</sup> es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo, preferiblemente un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propilfenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido (tal como CH<sub>2</sub>SiR', donde R' es un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, tal como
- 25 metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);
- R<sup>5</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;
- R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;
- 30 cada R<sup>7</sup> es, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal que sin embargo al menos siete grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno, alternativamente al menos ocho grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno, alternativamente todos los grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno (preferiblemente los grupos R<sup>7</sup> en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de Fórmula IV no son hidrógeno);
- 35 N es nitrógeno;
- T es un puente, preferiblemente, Si o Ge, preferiblemente Si;
- cada R<sup>a</sup> es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido, y dos R<sup>a</sup> pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema anular aromático, parcialmente saturado, o cíclico saturado o condensado;
- 40 Y con tal que además dos grupos R adyacentes cualquiera puedan formar un anillo condensado o sistema anular condensado multicentro donde los anillos pueden ser aromáticos, parcialmente saturados o saturados.
17. El procedimiento del párrafo 15 o 16, en donde el activador comprende uno o más aniones no coordinantes.
18. El procedimiento del párrafo 15, 16 o 17 en donde el sistema catalítico comprende uno o más de (pentametilciclopentadienil)(1,3-dimetilindenil)hafnio dimetilo y dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(1,3-
- 45 dimetilindenil)hafnio.
19. El procedimiento del párrafo 15 o 17, en donde el sistema catalizador comprende uno o más de (1,3-dimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,
- (1,3,4,7-tetrametilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,
- (1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,
- 50 (1,3-dietilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,

- (1,3-dipropilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1-metil,3-propilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dimetilindenil)(tetrametilpropilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,2,3-trimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 5 (1,3-dimetilbencindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (2,7-bis-t-butilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (9-metilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (2,7,9-trimetilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 μ-dihidrosilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 10 μ-dihidrosilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 μ-dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(3-propiltrimetilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 μ-diciclopropilsilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 dihaluro de (1,3-dimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,3,4,7-tetrametilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 15 dihaluro de (1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,3-dietilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,3-dipropilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1-metil,3-propilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,3-dimetilindenil)(tetrametilpropilciclopentadienil)hafnio,  
 20 dihaluro de (1,2,3-trimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,3-dimetilbencindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (2,7-bis-t-butilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (9-metilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (2,7,9-trimetilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 25 dihaluro de μ-dihidrosilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de μ-dihidrosilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de μ-dihalurosilil(tetrametilciclopentadienil)(3-propiltrimetilciclopentadienil)hafnio, y  
 dihaluro de μ-diciclopropilsilil(bis-tetrametilciclopentadienil)hafnio.  
 30 20. El procedimiento del párrafo 16 o 17, en donde el sistema catalítico comprende uno o más de (1,3-  
 dimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3,4,7-tetrametilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dietilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dipropilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1-metil,3-propilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 35 (1,2,3-trimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (1,3-dimetilbencindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (2,7-bis-t-butilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,

(9-metilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 (2,7,9-trimetilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,  
 dihaluro de (1,3-dimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,3,4,7-tetrametilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 5 dihaluro de (1,3-dietilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,3-dipropilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1-metil,3-propilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,2,3-trimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (1,3-dimetilbencindenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 10 dihaluro de (2,7-bis-t-butilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,  
 dihaluro de (9-metilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio y  
 dihaluro de (2,7,9-trimetilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio.

### Ejemplos

La exposición precedente puede describirse adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

#### 15 Caracterización de producto

Los productos se caracterizaron por  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN como sigue:

#### $^{13}\text{C}$ RMN

20 El dato de  $^{13}\text{C}$  RMN se recogió a 120°C en una sonda de 10 mm usando un espectrómetro Varian con una frecuencia de  $^1\text{H}$  de al menos 400 MHz. Un pulso de 90 grados, un tiempo de adquisición ajustado para dar una resolución digital entre 0,1 y 0,12 Hz, al menos un tiempo de retraso de adquisición de pulso de 10 segundos con desacoplamiento de protones de banda ancha continuo usando modulación por onda cuadrada de barrido sin conexión, se empleó durante el periodo de adquisición completo. Los espectros se adquirieron usando el promedio de tiempo para proporcionar una señal al nivel de ruido adecuado para medir las señales de interés. Las muestras se disolvieron en tetracloroetano- $\text{d}_2$  a concentraciones entre 10 a 15% en peso antes de insertarse en el imán del espectrómetro.

25 Antes del análisis de datos los espectros se referenciaron ajustando el desplazamiento químico de la señal  $(-\text{CH}_2-)_n$  donde  $n > 6$  a 29,9 ppm.

30 Las terminaciones de cadena para cuantificación se identificaron usando las señales mostradas en la tabla posterior. No se presentaron n-butilo y n-propilo debido a su baja abundancia (menos de 5%) respecto a las terminaciones de cadena mostradas en la tabla posterior.

| Terminación de la cadena | Desplazamiento químico en $^{13}\text{C}$ RMN |
|--------------------------|-----------------------------------------------|
| P~i-Bu                   | 23,5 a 25,5 y 25,8 a 26,3 ppm                 |
| E~i-Bu                   | 39,5 a 40,2 ppm                               |
| P~Vinilo                 | 41,5 a 43 ppm                                 |
| E~Vinilo                 | 33,9 a 34,4 ppm                               |

#### $^1\text{H}$ RMN

35 El dato de  $^1\text{H}$  RMN se recogió tanto a temperatura ambiente como a 120°C (para propósitos de las reivindicaciones, se usará 120°C) en una sonda de 5 mm usando un espectrómetro Varian con una frecuencia de  $^1\text{H}$  de al menos 400 MHz. El dato se grabó usando una anchura de pulso máxima de 45°C, 8 segundos entre pulsos y señal promediando 120 transitorios. Las señales espectrales se integraron y el número de tipos de insaturación por 1000 carbonos se calculó multiplicando los diferentes grupos por 1000 y dividiendo el resultado por el número total de carbonos. Mn se calculó dividiendo el número total de especies insaturadas por 14.000.

Las regiones de desplazamiento químico para los tipos de olefina se definen por estar entre las siguientes regiones espectrales.

| <u>Tipo de insaturación</u> | <u>Región (ppm)</u> | <u>Número de hidrógenos por estructura</u> |
|-----------------------------|---------------------|--------------------------------------------|
| Vinilo                      | 4,95-5,10           | 2                                          |
| Vinilideno                  | 4,70-4,84           | 2                                          |
| Vinileno                    | 5,31-5,55           | 2                                          |
| Trisustituido               | 5,11-5,30           | 1                                          |

- 5 Las poblaciones de insaturaciones de olefina encontradas en los productos por  $^1\text{H}$  RMN se resumen en la Tabla 3.
- 10 En esta tabla, la población de vinilo, como un porcentaje de la insaturación total, se proporciona además, junto con el peso molecular promedio en número calculado asumiendo una insaturación por cadena y grado de polimerización, o número promedio de unidades de propileno por cadena. Para los productos de oligómero de propileno, el % de vinilo oscila de ~0 (ejemplos comparativos de catalizadores A y B) a tan alto como ~98% (F). Independientemente del activador, los catalizadores A, B menos cargados estéricamente (ejemplos comparativos) no producen poblaciones de vinilo significativas, y los metallocenos D, G y H producen además productos con bajo contenido de vinilo alílico (10 a 42%). En el caso de E, el activador parece impactar la ruta de terminación de la cadena. En el caso de las marchas de F, se obtuvieron altas poblaciones de vinilo alílico tanto con 1 como 4 activadores, aunque la población de vinilo alílico disminuyó modestamente con el incremento de la temperatura de polimerización. La temperatura jugó un papel en el % de vinilo par E aunque menos que para F. Donde se observó impacto, fue opuesto usando metallocenos quirales con puente.

La temperatura de transición al cristal ( $T_g$ ) se midió por DSC como se describe anteriormente.

La viscosidad se midió a 35°C usando un viscosímetro Brookfield.

El índice de refracción se midió a 25°C con 589 nm de la línea de Na.

#### Materiales

- 20 Se usaron los siguientes metallocenos:

A = bis(1-metil,3-n-butilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

B = dimetilsilil-bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)zirconio dimetilo;

C = dimetilsilil-bis(indenil)hafnio dimetilo;

D = (tetrametilciclopentadienil)(1,3-dimetilindenil)zirconio dimetilo;

- 25 E = (tetrametilciclopentadienil)(1,3-dimetilindenil)hafnio dimetilo;

F = (pentametilciclopentadienil)(1,3-dimetilindenil)hafnio dimetilo;

G = (tetrametilciclopentadienil)(1-isopropilindenil)hafnio dimetilo;

H = (tetrametilciclopentadienil)(1-isopropil,3-n-propilindenil)hafnio dimetilo; y

J = dimetilsilil-bis(2-metil,4-fenilindenil)zirconio dimetilo.

- 30 Diversos activadores iónicos y un activador iónico soportado se usaron para activar los metallocenos. Los activadores iónicos usados fueron:

1 = perfluorotetrafenilborato de dimetilanilinio;

2 = bis(pentafluorofenil)bis(perfluoro-2-naftil)borato de 4-terc-butilanilinio;

3 = (pentafluorofenil)tris(perfluoro-2-naftil)borato de 4-terc-butilanilinio;

- 35 4 = tetrakis(perfluoro-2-naftil)borato de dimetilanilinio;

5 = tetrakis(3,5-(pentafluorofenil)perfluorofenilborato) de dimetilanilinio; y

6 = tris-perfluorofenil-boro.

Síntesis de compuesto catalítico: se siguieron los procedimientos típicos de caja seca para síntesis de compuestos sensibles al aire. Los disolventes se compraron de Aldrich y se secaron sobre tamices 2A. El indeno se compró de Aldrich y el pentametilciclopentadieno se compró de Norquay. Los metallocenos A, B y C se compraron de Boulder scientific o Albemarle. Los activadores se compraron de Albemarle o Grace Davison.

5 Catalizador F:  $(\text{CpMe}_5)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{HfMe}_2$

Se generó  $\text{LiC}_9\text{H}_7$  en  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $-35^\circ\text{C}$ ) por la reacción de 29 g de indeno (0,25 moles) con 1 equivalente de  $n\text{-BuLi}$  (10 M, hexano) añadido lentamente. Se aisló  $\text{LiC}_9\text{H}_7$  por reducción de la disolución de éter, adición de hexano y filtración sobre una frita de cristal medio. El producto se lavó con hexano adicional (2 x 40 mL). Se disolvió  $\text{LiC}_9\text{H}_7$  en  $\text{Et}_2\text{O}$ , se enfrió a  $-35^\circ\text{C}$  y se hizo reaccionar con MeI en exceso (0,375 moles, 47,6 g). Después de 2 horas la mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente. Se aisló  $1\text{-MeC}_9\text{H}_7$  como un líquido incoloro por tratamiento final acuoso y extracciones con éter. De forma similar, se sintetizó  $1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_6$  por litación de  $\text{MeC}_9\text{H}_7$ , metilación con MeI y tratamiento final acuoso. Se sintetizó  $[\text{Li}][1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5]$  por reacción de  $1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_6$  en hexano con exceso de  $n\text{BuLi}$  (1,1 equiv.) durante 12 horas. El sólido blanco se filtró y se lavó con hexano adicional y se secó al vacío para dar  $[\text{Li}][1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5]$  puro, B (14,5 g).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{THF-d}_8$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm; 7,25-7,10 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , 2H), 6,45-6,30 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ , 2H), 6,10 (s, protón 2-indenilo, 1H), 2,35 (s,  $1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5$ , 6H).

$\text{CpMe}_5\text{HfCl}_3$  (Crowther, D.; Baenziger, N.; Jordan, R.; J. Journal of the American Chemical Society (1991), 113(4), 1455-1457) (10,4 g) se hizo reaccionar con  $[\text{Li}][1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5]$  (3,7 g, 24,8 mmoles) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 ml) durante 12 horas. El producto amarillo se recogió por filtración sobre una frita de cristal y se secó para dar  $(\text{CpMe}_5)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{HfCl}_2$  (8,6 g) en bruto como una mezcla con LiCl.

20  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm; 7,58-7,11 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,17 (s, protón de 2-indenilo), 2,32 (s,  $1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5$ ), 2,09 (s,  $\text{CpMe}_5$ ).

Se puso en suspensión  $(\text{CpMe}_5)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{HfCl}_2$  (2,5 g) en bruto en tolueno (100 ml) y se hizo reaccionar con  $\text{MeMgI}$  (4,2 g, 2,1 equiv., 3,0 M en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). La mezcla de reacción se calentó a  $80^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Después de enfriar los compuestos volátiles se eliminaron al vacío para dar un sólido que se extrajo con hexano (4 x 40 mL). El hexano se eliminó de las extracciones combinadas para dar  $(\text{CpMe}_5)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{HfMe}_2$  amarillo sólido, E (1,6 g).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm; 7,55-7,48 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , 2H), 7,20-7,16 (m,  $\text{C}_9\text{H}_5$ , 3H), 2,00 (s,  $1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5$ , 6H), 1,76 (s,  $\text{CpMe}_5$ , 15H), -0,95 (s, Hf-Me, 6H).

Catalizador D:  $(\text{CpMe}_4)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$

30 Se puso en suspensión  $\text{ZrCl}_4$  (36 g) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) y después se hizo reaccionar con  $\text{Me}_2\text{S}$  (19,2 g) durante 1 hora. Se añadió lentamente  $\text{CpMe}_4\text{HSiMe}_3$  (34 g) a la mezcla de reacción. Empezó a precipitar un sólido amarillo después de varias horas y se filtró para dar un primer copo de 21,3 g de producto sólido amarillo claro.  $(\text{CpMe}_4\text{H})\text{ZrCl}_3(\text{SMe}_2)_x$   $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm; 6,05 (s,  $\text{CpMe}_4\text{H}$ ), 2,6 (br s, MeS), 2,27 (s,  $\text{CpMe}_4$ ), 2,20 (s,  $\text{CpMe}_4$ ).

35 Se puso en suspensión  $(\text{CpMe}_4\text{H})\text{ZrCl}_3$  (15,0 g) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (250 mL) y se hizo reaccionar con  $[\text{Li}][1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_6]$  (7,5 g) durante 16 horas. El producto de reacción se filtró sobre una frita de cristal, se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se secó al vacío. Todo el producto sólido (ca 22 g) se puso en suspensión en  $\text{Et}_2\text{O}$  (200 mL) y se hizo reaccionar con  $\text{MeMgI}$  (38 g, 3 M en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Después de 4 horas se añadió dimetoxietano (6,8 g) y la mezcla de reacción se filtró. Se usó  $\text{Et}_2\text{O}$  adicional para extraer el residuo sólido. Los filtrados se redujeron y se enfriaron a  $-35^\circ\text{C}$ . Un producto sólido de color crudo se filtró y se secó al vacío (14,8 g).  $(\text{CpMe}_4)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ .

40  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz)  $\delta$  ppm; 7,35, 7,05 (m,  $\text{C}_9\text{H}_5$ ), 5,51 (s,  $\text{C}_9\text{H}_5$ ), 4,83 (s,  $\text{CpMe}_4\text{H}$ ), 2,17 (s,  $\text{Me}_2\text{C}_9\text{H}_5$ ), 1,79, 1,70 (s,  $\text{CpMe}_4\text{H}$ ), -1,31 ZrMe.

Catalizador E:  $(\text{CpMe}_4)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{HfMe}_2$

45 Se puso en suspensión  $\text{HfCl}_4$  (31 g) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) y se hizo reaccionar lentamente con  $\text{CpMe}_4\text{HSiMe}_3$  durante varias horas. La mezcla de reacción se filtró, se redujo en volumen y se añadió hexano (80 mL). El filtrado se enfrió a  $-35^\circ\text{C}$ . El producto de color crudo se recogió y se secó al vacío. Se disolvió  $(\text{CpMe}_4\text{H})\text{HfCl}_3$  (8,0 g) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (150 mL) y se hizo reaccionar con  $[\text{Li}][1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5]$  (2,8 g). Después de 1 hora los compuestos volátiles se eliminaron y la mezcla de reacción en bruto se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 60 mL). El filtrado se redujo al vacío a un producto sólido amarillo claro (7,2 g). Se puso en suspensión todo el  $(\text{CpMe}_4)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{HfCl}_2$  (7,2 g) en tolueno (200 mL) y se hizo reaccionar con 2 equivalentes de  $\text{MeMgBr}$  (3 M en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). La mezcla de reacción se calentó a  $90^\circ\text{C}$  durante 6 horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se añadió dimetoxietano (3 ml). Los compuestos volátiles se eliminaron, el residuo se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y los filtrados se redujeron al vacío. El producto se recogió después de enfriar a  $-35^\circ\text{C}$  (2,85 g).  $(\text{CpMe}_4)(1,3\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_5)\text{HfMe}_2$ .  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz)  $\delta$  ppm; 7,35, 7,06 (m,  $\text{C}_9\text{H}_5$ ), 5,50 (s,  $\text{C}_9\text{H}_5$ ), 4,89 (s,  $\text{CpMe}_4\text{H}$ ), 2,18 (s,  $\text{Me}_2\text{C}_9\text{H}_5$ ), 1,79, 1,76 (s,  $\text{CpMe}_4\text{H}$ ), -1,49 HfMe.

Catalizador H: (tetrametilciclopentadienil)(1-isopropil,3-propil- $\text{C}_9\text{H}_6$ ) $\text{HfMe}_2$

Se sintetizó 1-isopropil,3-propil-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub> por reacción de 1-isopropilindenil-litio con bromuro de propilo en Et<sub>2</sub>O. La sal de litio se sintetizó a partir de BuLi en Et<sub>2</sub>O. Se disolvió [Li][1-isopropil,3-propil-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>] (2,1 g) en Et<sub>2</sub>O (60 mL) y se hizo reaccionar con (CpMe<sub>4</sub>H)HfCl<sub>3</sub> (4,0 g). Se añadieron MeMgI (2 equivalentes) a la mezcla de reacción, se añadieron 60 ml de tolueno y la reacción se calentó a 90°C. Después de 2 horas la reacción se enfrió, los compuestos volátiles se eliminaron y el producto de dimetilo se extrajo con hexano. El producto se obtuvo como un aceite ámbar (3,8 g). <sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz) δ ppm; 7,48 (d), otro doblete parcialmente oscurecido bajo el disolvente 7,02 (m), 5,53 (s), 4,72 (s), 3,25 (p), 2,72 (m), 2,31 (m), 2,83, 2,77, 2,74, 2,73 (s), 1,22 (d), 1,07 (d), -0,73 (s, Hf-Me), -1,29 (s, Hf-Me).

Catalizador G: (CpMe<sub>4</sub>)(1-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>)HfMe<sub>2</sub>

Se puso en suspensión 1-isopropilindenil-litio (Bradley et al, OM, 2004, 23, 5332) (2,0 g) en Et<sub>2</sub>O (100 mL) y se hizo reaccionar con (CpMe<sub>4</sub>H)HfCl<sub>3</sub> (5,0 g) durante 12 horas. El producto sólido se filtró y se lavó con hexano (3,7 g). (CpMe<sub>4</sub>)(1-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>)HfCl<sub>2</sub> <sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz) δ ppm; 7,55, 7,41 (d), 6,95 (p), 6,22 (d), 5,51 (d), 4,96 (s), 3,72 (p), 1,93, 1,92, 1,83, 1,64 (s), 1,34, 1,11 (d).

El dicloruro se puso en suspensión en tolueno (50 mL) y se hizo reaccionar con 2 equivalentes de MeMgI (3 M en Et<sub>2</sub>O). La reacción se calentó a 90°C durante 2 horas y después se enfrió. Los compuestos volátiles se eliminaron. La mezcla en bruto se extrajo con hexano (2 x 40 mL), se filtró y el filtrado se redujo a producto sólido al vacío (3,1 g). <sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz) δ ppm; -0,52, -1,46 Hf-Me.

TEAL-SiO<sub>2</sub>: Se puso en suspensión SiO<sub>2</sub> Davison 948 calcinado a 600°C en hexano (30 mL) y se hizo reaccionar con trietilaluminio (10 mL, 1,9 M en tolueno) durante 12 horas. El sólido se filtró y se lavó con hexano (2 x 20 mL). Después de secar al vacío el rendimiento fue 10,75 g de TEAL-SiO<sub>2</sub>.

Catalizador I:

Se puso en suspensión TEAL-SiO<sub>2</sub> (2,0 g) en tolueno (30 mL) y se hizo reaccionar con tetrakis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbonio (142 mg, Grace Davison) durante 10 minutos. Se añadió metaloceno E (56 mg) como una disolución en tolueno (5 mL) a la suspensión y se dejó reaccionar durante 12 horas. El catalizador soportado se filtró, se lavó con hexano y se secó al vacío.

Catalizador K:

Similar al catalizador I, se soportó metaloceno E como se describe anteriormente excepto que se usaron 3,8 g de TEAL-SiO<sub>2</sub>, 215 mg de activador iónico I, y 114 mg de metaloceno E.

#### Polimerizaciones

Las polimerizaciones por cargas o en continuo de oligómero de propileno se llevaron a cabo para este estudio usando un reactor autoclave agitado de 2 L, se describen en la Tabla 1. Las disoluciones catalíticas se prepararon en una caja seca de Atmósferas al Vacío purgada con nitrógeno seco añadiendo cantidades casi equimolares (típicamente 1,00:1,05) de metaloceno y activador a 4 mL de tolueno seco en un vial de cristal de 10 mL. La mezcla se agitó durante varios minutos y después se transfirió a un tubo catalítico secado en horno, limpio. Un ejemplo del procedimiento de polimerización básico sigue: se añadieron al reactor 2 mL de 25% en peso de tri-*n*-octil-aluminio (0,037 g de Al) en hexanos como barredor y 100 mL de propileno. Después el reactor se calentó a la temperatura de polimerización seleccionada y el catalizador/activador se expulsó del tubo del catalizador en el reactor con 100 mL de propileno. Se añadió opcionalmente propileno adicional para un total de hasta 1000 mL. En algunos casos, se añadió además hidrógeno desde un tanque de lastre (véase Tabla 2A). La presión parcial de hidrógeno fue tan alta como 50 psig (344,738 KPa) al comienzo de la marcha. La polimerización se llevó a cabo durante 10 a 60 minutos, y entonces el reactor se enfrió, se despresurizó y se abrió. En este punto, el producto recogido típicamente contenía algunos monómeros residuales. La concentración de monómero residual en el producto se redujo inicialmente por "desgaste". En muchos casos la muestra se calentó en el horno bajo purga de nitrógeno o durante un corto tiempo con vacío aplicado. Algo del producto de oligómero de menor peso molecular puede perderse junto con el monómero residual. En algunos casos, el monómero residual se detecta aún en el producto en espectros de <sup>1</sup>H RMN grabados a 30°C (aunque no se detecta cuando los espectros se graban a 120°C). En las Tablas posteriores Polig significa oligómero de propileno, EP significa oligómero de propileno-etileno, T<sub>p</sub> significa temperatura de polimerización, tiempo P significa tiempo de polimerización, Cat significa catalizador, Act significa activador, DP significa grado de polimerización.

Tabla 1: Compendio de Polimerizaciones de Propileno (C = comparativo)

| Ejemplo | Producto | Cat | Act | Cat/Act (mg/mg) | T <sub>p</sub> (°C) | Tiempo P (min) | Rendimiento (g) | Adicional C3** |
|---------|----------|-----|-----|-----------------|---------------------|----------------|-----------------|----------------|
| C1#     | Polig    | A   | 4   | 30/60           | 90                  | 10             | 25              | ***            |
| C2#     | Polig    | B   | 4   | 10/25           | 90                  | 7              | 110             | ***            |

# ES 2 420 117 T3

|      |       |            |   |         |     |    |      |     |
|------|-------|------------|---|---------|-----|----|------|-----|
| C3#  | Polig | A          | 4 | 30/60   | 140 | 10 | 25   | *** |
| C4#  | Polig | C          | 4 | 10/25   | 140 | 8  | 160  | *** |
| C5#  | Polig | B          | 4 | 4/12    | 145 | 7  | 140  | *** |
| C6#  | Polig | B          | 1 | 6/15    | 152 | 5  | 47   | *** |
| C7#  | Polig | B          | 1 | 6/15    | 130 | 10 | 30   | *** |
| C8   | Polig | D          | 4 | 6/13,1  | 132 | 10 | 5,7  | *** |
| C9   | Polig | E          | 4 | 10/25,7 | 132 | 10 | 19   | *** |
| C10  | Polig | E          | 4 | 10/25,7 | 100 | 12 | 31,9 | 100 |
| C11  | Polig | E          | 4 | 10/25,7 | 80  | 12 | 52,5 | 100 |
| C12  | Polig | E          | 4 | 10/25,7 | 80  | 27 | 142  | 400 |
| C13  | Polig | E          | 4 | 10/25,7 | 60  | 10 | 65   | *** |
| C14  | Polig | E          | 4 | 12/30,8 | 75  | 40 | 242  | 500 |
| C21  | Polig | E          | 1 | 10/17,9 | 132 | 10 | 17,9 | *** |
| C22  | Polig | E          | 1 | 10/17,9 | 80  | 12 | 46,2 | 100 |
| C23  | Polig | E          | 4 | 10/25,7 | 80  | 27 | ~127 | 300 |
| C24  | Polig | D          | 4 | 10/31,5 | 80  | 10 | 8,9  | 150 |
| C26  | Polig | E          | 6 | 10/11,5 | 80  | 30 | 0    | *** |
| C25^ | Polig | K (150 mg) |   |         | 80  | 30 | 9,8  | 250 |
| C28^ | Polig | I (210 mg) |   |         | 60  | 30 | 14,9 | *** |
| 27   | Polig | E          | 6 | 10/11,5 | 132 | 30 | 0    | *** |
| C30  | Polig | E          | 5 | 10/45,7 | 80  | 30 | 162  | 450 |
| C31  | Polig | E          | 2 | 10/23,1 | 80  | 30 | 112  | 350 |
| C32  | Polig | E          | 3 | 10/25,7 | 80  | 30 | 112  | 250 |
| C36  | Polig | E          | 1 | 10/17,9 | 45  | 30 | 130  | *** |
| C37  | Polig | H          | 4 | 10/25   | 80  | 30 | 13,2 | 200 |
| 38   | Polig | F          | 4 | 10/25   | 80  | 30 | 46,2 | 250 |
| C39  | Polig | G          | 4 | 10/22,7 | 80  | 25 | 70   | 150 |
| C40  | Polig | G          | 4 | 10/22,7 | 100 | 30 | 55,7 | 70  |
| C41  | Polig | G          | 4 | 10/22,7 | 132 | 30 | 16,2 | 40  |
| C42  | Polig | E          | 4 | 10/25,7 | 38  | 20 | ~200 | *** |
| 44   | Polig | E          | 4 | 10/25   | 60  | 30 | ~75  | *** |

|     |       |   |   |       |     |     |      |     |
|-----|-------|---|---|-------|-----|-----|------|-----|
| 45  | Polig | E | 4 | 10/25 | 37  | 30  | ~85  | *** |
| 46  | Polig | E | 4 | 10/25 | 100 | 30  | 36,7 | 80  |
| C47 | Polig | E | 4 | 10/25 | 132 | 30  | ~10  | *** |
| 48  | Polig | E | 1 | 10/18 | 60  | 30  | ~110 | *** |
| 49  | Polig | E | 1 | 10/18 | 80  | 30  | ~70  | 280 |
| 50  | Polig | E | 4 | 10/25 | 60  | 180 | ~200 | *** |
| 51  | Polig | E | 1 | 10/18 | 60  | 120 | ~220 | *** |

# comparativo, ^ soportado, \*\* propileno adicional añadido, \*\*\* marcha continua usando alimentación de propileno continua a partir de un tanque diario

5 Las co-oligomerizaciones de propileno-etileno, llevadas a cabo para este estudio usando un reactor autoclave agitado de 2 L, se describen en la Tabla 2. Las disoluciones catalíticas se prepararon en una caja seca de 10 Atmosferas al Vacío purgada con nitrógeno seco añadiendo cantidades casi equimolares (típicamente 1,00:1,05) de metaloceno y activador a 4 mL de tolueno seco en un vial de cristal de 10 mL. La mezcla se agitó durante varios minutos y después se transfirió a un tubo de catalizador seco en horno, limpio. Un ejemplo del procedimiento de 10 polimerización básico continúa: se añadieron al reactor 2 mL de 25% en peso de tri-n-octil-aluminio en hexanos como barredor y 300 mL de propileno. Después el reactor se calentó a temperatura apropiada de polimerización y el catalizador/activador se expulsó del tubo de catalizador en el reactor con unos 300 mL adicionales de propileno. El 15 etileno se añadió entonces de forma continua a través de la reacción a presiones parciales de menos que 5 psi (34,473 KPa) hasta 220 psi (1516,846 KPa). Después de un tiempo de reacción predeterminado, el reactor se enfrió, se despresurizó y se abrió. En este punto el producto recogido típicamente contenía algo de monómero residual. La concentración de monómero residual en el producto se redujo inicialmente por “desgaste”. En muchos casos la muestra se calentó en el horno bajo purga de nitrógeno o durante un corto tiempo con vacío aplicado. Algo del producto oligómero de menor peso molecular puede perderse junto con el monómero residual. Notar que las productividades catalíticas son 28 a 678 veces mayores que las productividades presentadas en *Macromolecules* 2008 41, 559-567.

Tabla 2. Compendio de Copolimerizaciones de Propileno-Etileno

| Ejemplo | Catalizador/<br>activador | Moles de<br>metalloceno <sup>a</sup> | T <sub>p</sub> , °C | Psig (KPa)<br>C <sub>2</sub> | Tiempo,<br>min | Rendimiento,<br>g | Productividad,<br>g/mmol/hr |
|---------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------|------------------------------|----------------|-------------------|-----------------------------|
| 33      | E/4                       | 2,13E-05                             | 65                  | 20 (137,895)                 | 10             | 320               | 90.122                      |
| 35      | E/4                       | 4,26E-06                             | 60                  | 40 (275,79)                  | 20             | 127               | 89.526                      |
| 52      | F/4                       | 8,26E-06                             | 60                  | 40 (275,79)                  | 20             | 240               | 87.297                      |
| 53      | F/4                       | 8,26E-06                             | 65                  | 30 (206,842)                 | 10             | 128               | 92.838                      |
| 54      | F/4                       | 4,13E-06                             | 60                  | 20 (137,895)                 | 10             | 178               | 258.206                     |
| 55      | F/1                       | 2,06E-06                             | 58                  | <5 (<34,473)                 | 30             | 95                | 92.055                      |
| 56      | F/1                       | 2,06E-06                             | 70                  | <5 (<34,473)                 | 30             | 87                | 84.303                      |
| 57      | F/1                       | 6,19E-06                             | 70                  | 10 (68,947)                  | 60             | 80                | 12.920                      |
| 58      | F/1                       | 8,26E-06                             | 68                  | 30 (206,842)                 | 10             | 158               | 114.597                     |
| 59      | F/1                       | 4,13E-06                             | 65                  | 50 (344,737)                 | 10             | 95                | 137.806                     |
| 60      | F/1                       | 2,07E-06                             | 55                  | 220 (1516,846)               | 10             | 108               | 313.329                     |
| 61      | F/1                       | 4,15E-06                             | 65                  | 50 (344,737)                 | 5              | 46                | 133.455                     |

20 <sup>a</sup> en todos los casos, ligero exceso molar (~5-10% en moles) de activador usado con metalloceno.

Tabla 2A: Polimerizaciones de Propileno con Catalizador F en Presencia de Hidrógeno

| Ej. | Act | Cat/Activador (mg/mg) | H <sub>2</sub> , psi (KPa) | Tp.(C) | Tiempo (min) | Rendimiento (g) | Productividad g/mmol/hr |
|-----|-----|-----------------------|----------------------------|--------|--------------|-----------------|-------------------------|
| 62  | 4   | 10 / 25               | 7 (48,263)                 | 80     | 10           | 342             | 39768                   |
| 63  | 4   | 5 / 12,5              | 7 (48,263)                 | 27     | 60           | 348             | 13489                   |
| 64  | 4   | 4 / 10                | 7 (48,263)                 | 60     | 30           | 225             | 21803                   |
| 65  | 4   | 4,5 / 11,25           | 7 (48,263)                 | 40     | 45           | 428             | 24579                   |
| 66  | 1   | 5 / 9                 | 7 (48,263)                 | 29     | 50           | 525             | 33915                   |
| 67  | 1   | 2 / 3,5               | 7 (48,263)                 | 60     | 60           | 165             | 22841                   |
| 68  | 1   | 6 / 10,4              | 7 (48,263)                 | 45     | 30           | 487             | 45375                   |
| 69  | 1   | 2 / 3,5               | 7 (48,263)                 | 40     | 10           | 1,5             | 2180                    |
| 70  | 1   | 2 / 3,5               | 50 (344,737)               | 40     | 5            | 2,3             | 6689                    |
| 71  | 1   | 4 / 7                 | 7 (48,263)                 | 50     | 10           | 140             | 101740                  |
| 72  | 1   | 4 / 7                 | 22 (151,684)               | 45     | 10           | 202             | 146770                  |
| 73  | 1   | 4 / 7                 | 50 (344,737)               | 42     | 5            | 30              | 43622                   |
| 74  | 1   | 4 / 7                 | 50 (344,737)               | 47     | 30           | 325             | 78731                   |

Tabla 3: Datos de Caracterización para Oligómeros de Propileno

| Ejemplo | % de vinilos* | DP*   | Mn*     | Tg (°C) | Viscosidad a 35°C (cps) | Índice de refracción |
|---------|---------------|-------|---------|---------|-------------------------|----------------------|
| 1       | 3,35          | 12,55 | 526,91  |         |                         |                      |
| 2       | 5,5           | 107,5 | 4516    |         |                         |                      |
| 3       | 1,50          | 6,57  | 275,92  |         |                         |                      |
| 4       | 28,7          | 86,1  | 3618    |         |                         |                      |
| 5       | 12,6          | 24,2  | 1017    |         |                         |                      |
| 6       | 1,94          | 6,54  | 274,51  |         |                         |                      |
| 7       | 1,64          | 6,93  | 291,18  |         |                         |                      |
| 8       | 14,19         | 8,23  | 345,51  |         |                         |                      |
| 9       | 25,03         | 4,34  | 182,43  |         |                         | 1,4240               |
| 10      | 41,47         | 6,89  | 289,26  |         | 3,5                     |                      |
| 11      | 57,17         | 8,95  | 375,94  |         |                         |                      |
| 12      | 55,74         | 9,01  | 378,28  |         | 16,0                    |                      |
| 13      | 73,30         | 26,97 | 1132,69 | -37,3   |                         |                      |
| 14      | 69,63         | 14,40 | 604,75  |         |                         |                      |
| 21      | 30,75         | 3,54  | 148,48  |         |                         |                      |

# ES 2 420 117 T3

|    |       |       |         |       |      |        |
|----|-------|-------|---------|-------|------|--------|
| 22 | 54,24 | 7,80  | 327,72  |       | 37,3 | 1,4489 |
| 23 | 60,88 | 8,46  | 355,15  |       |      | 1,4534 |
| 24 | 24,72 | 46,04 | 1933,70 | -56,9 |      |        |
| 25 | 54,11 | 9,05  | 379,92  |       |      |        |
| 28 | 63,3  | 17,48 | 734,1   |       |      |        |
| 29 | 16,1  | 45,8  | 1923    |       |      |        |
| 30 | 55,52 | 8,52  | 357,69  |       |      |        |
| 31 | 57,49 | 8,54  | 358,70  |       |      |        |
| 32 | 60,45 | 9,33  | 391,83  |       |      |        |
| 36 | 62,37 | 68,17 | 2862,99 | -16,7 |      |        |
| 37 | 10,68 | 8,07  | 338,90  |       |      |        |
| 38 | 97,20 | 4,62  | 194,04  |       |      | 1,4252 |
| 39 | 42,16 | 7,61  | 319,42  |       |      |        |
| 40 | 27,06 | 4,68  | 196,63  |       |      | 1,4298 |
| 41 | 15,14 | 3,59  | 150,81  |       |      |        |
| 42 | 74,12 | 106,5 | 4472,84 |       |      |        |
| 44 | 97,48 | 7,12  | 299,02  |       |      |        |
| 45 | 97,61 | 24,12 | 1013,02 |       |      |        |
| 46 | 95,02 | 4,31  | 181,21  |       |      | 1,4367 |
| 47 | 88,73 | 3,79  | 159,25  |       |      |        |
| 48 | 97,49 | 8,52  | 357,87  |       |      |        |
| 49 | 97,85 | 4,68  | 196,41  |       |      | 1,4205 |
| 50 | 96,24 | 8,14  | 341,96  |       |      |        |
| 51 | 97,13 | 8,24  | 346,28  |       |      | 1,4422 |
| 62 | 97,1  | 6,31  | 265     |       |      |        |
| 63 | 96,5  | 22,49 | 945     |       |      |        |
| 64 | 96,7  | 6,55  | 275     |       |      |        |
| 65 | 98,2  | 13,59 | 570     |       |      |        |
| 66 | 97,2  | 19,97 | 838     |       |      |        |
| 67 | 98,0  | 6,21  | 261     |       |      |        |
| 68 | 97,4  | 10,31 | 433     |       |      |        |
| 71 | 98,0  | 6,79  | 285,4   |       |      |        |
| 72 | 98,2  | 7,52  | 315,7   |       |      |        |
| 73 | 96,7  | 10,56 | 443,5   |       |      |        |
| 74 | 97,4  | 9,07  | 380,8   |       |      |        |

% de vinilos = % de terminaciones de cadena alilo, \* <sup>1</sup>H RMN, IBCE = terminación de cadena isobutilo

Tabla 3A GPC-DRI (PP estándar)

| Ej. | H <sub>2</sub> , psi (KPa) | <sup>1</sup> H RMN | GPC-DRI (PP estándar) |                |                |
|-----|----------------------------|--------------------|-----------------------|----------------|----------------|
|     |                            | M <sub>N</sub>     | M <sub>N</sub>        | M <sub>W</sub> | M <sub>Z</sub> |
| 2   | 0                          | 4516               | 3245                  | 9600           | 21306          |
| 4   | 0                          | 3617               | 3262                  | 9584           | 22496          |
| 5   | 0                          | 1017               | 576                   | 2745           | 12604          |
| 13  | 0                          | 1133               | 811                   | 7546           | 675.306        |
| 24  | 0                          | 1934               | 360                   | 12.359         | 614.945        |
| 33  | 0                          | 1283               | 947                   | 3.703          | 10.279         |
| 35  | 0                          | 4546               | 4.080                 | 19.065         | 313.648        |
| 36  | 0                          | 2863               | 2.075                 | 13.793         | 1.541.001      |
| 42  | 0                          | 4473               | 3.410                 | 26.362         | 180.129        |
| 45  | 0                          | 1013,02            | 504                   | 2.409          | 9.196          |
| 63  | 0                          | 945                | 468                   | 1.736          | 4.143          |
| 64  | 7 (48,263)                 | 275                | 106                   | 265            | 611            |
| 65  | 7 (48,263)                 | 570                | 255                   | 850            | 1.883          |
| 66  | 7 (48,263)                 | 838                | 389                   | 1.810          | 4.557          |
| 67  | 7 (48,263)                 | 261                | 98                    | 198            | 431            |
| 68  | 7 (48,263)                 | 433                | 183                   | 538            | 1.142          |
| 71  | 7 (48,263)                 | 285,4              | 134                   | 395            | 1.676          |
| 72  | 50 (344,737)               | 315,7              | 153                   | 443            | 1.600          |
| 73  | 7 (48,263)                 | 443,5              | 102                   | 288            | 1.143          |
| 74  | 22 (151,684)               | 380,8              | 156                   | 564            | 1.440          |
| 52  | 0                          | 773                | 378                   | 2.277          | 22.624         |
| 53  | 0                          | 929                | 466                   | 9.804          | 53.617         |
| 54  | 0                          | 795                | 315                   | 3.577          | 38.176         |
| 55  | 0                          | 974                | 651                   | 3.290          | 23.906         |
| 56  | 0                          | 490                | 294                   | 1.292          | 9.395          |
| 57  | 0                          | 112                | 490                   | 5.208          | 31.162         |
| 58  | 0                          | 1071               | 501                   | 6.709          | 65.024         |
| 59  | 0                          | 1580               | 633                   | 11.053         | 118.559        |
| 60  | 0                          | 4861               | 3.519                 | 71.123         | 433.478        |
| 61  | 0                          | 1877               | 900                   | 16.764         | 348.185        |

Tabla 4: Propiedades de Copolímeros de Propileno-Etileno

| Muestra | Fracción molar de propileno en el producto* | Fracción en peso de propileno en el producto* | Tg (°C) | % de vinilos* | DP*   | Mn*  |
|---------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------|---------------|-------|------|
| 33      | -                                           | -                                             | -45,6   | 82,5          | 30,6  | 1283 |
| 35      | 0,555                                       | 0,652                                         | -53,1   | 84,1          | 108,2 | 4545 |
| 52      | 0,629                                       | 0,718                                         | -88     | 95,9          | 18,4  | 773  |
| 53      | 0,447                                       | 0,578                                         |         | 97,2          | 22,1  | 929  |
| 54      | 0,501                                       | 0,606                                         |         | 96,4          | 18,9  | 795  |
| 55      | 0,428                                       | 0,529                                         | -83     | 95,9          | 23,2  | 974  |
| 56      | 0,611                                       | 0,702                                         |         | 94,6          | 11,7  | 490  |
| 57      | 0,434                                       | 0,535                                         |         | 94,9          | 26,8  | 1124 |
| 58      | 0,378                                       | 0,472                                         |         | 94,8          | 25,5  | 1071 |
| 59      | 0,351                                       | 0,447                                         |         | 96,5          | 37,6  | 1580 |
| 60      | 0,124                                       | 0,176                                         |         | 76,4          | 115,7 | 4861 |
| 61      | 0,247                                       | 0,329                                         |         | 99,1          | 44,7  | 1877 |

\* Calculado a partir de  $^1\text{H}$  RMN % de vinilos = % de terminaciones de cadena alilo

Los ejemplos 35 y 52-61 se caracterizaron por  $^{13}\text{C}$  RMN como se describe anteriormente comparado después con los datos en *Macromolecules* 2008 41, 559-567.

5

Tabla 5: Terminaciones de cadena alilo en Co-oligómeros de Propileno-Etileno

| Fuente        | % en peso de etileno | % en moles de etileno | % de terminaciones de cadena alilo |
|---------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| M-Tab 1†      | 0,0                  | 0,00                  | 100                                |
| M-Tab 1†      | 21,4                 | 29,0                  | 65,0                               |
| M-Tab 1†      | 29,9                 | 39,0                  | 60,0                               |
| M-Tab 1†      | 51,0                 | 61,0                  | 43,0                               |
| Coates Tab 1† | 54,2                 | 64,0                  | 42,0                               |
| 35            | 34,8                 | 44,5                  | 84,1                               |
| 52            | 28,2                 | 37,1                  | 95,9                               |
| 53            | 42,2                 | 55,3                  | 97,2                               |
| 54            | 39,4                 | 49,9                  | 96,4                               |
| 55            | 47,1                 | 57,2                  | 95,9                               |
| 56            | 29,8                 | 38,9                  | 94,6                               |
| 57            | 46,5                 | 56,6                  | 94,9                               |
| 58            | 52,8                 | 62,2                  | 94,8                               |
| 59            | 55,3                 | 64,9                  | 96,5                               |
| 60*           | 82,4                 | 87,6                  | 76,4*                              |
| 61            | 67,1                 | 75,3                  | 99,1                               |

M-Tab es la tabla 1 de † *Macromolecules* 2008 41, 559-567 \* exoterma de 10C

Tabla 6: porcentaje de Microestructuras Terminales de Cadena a partir de  $^{13}\text{C}$  RMN

| Muestra | Grupos terminales saturados* |      | Grupos terminales insaturados* |          | Inicio/término |
|---------|------------------------------|------|--------------------------------|----------|----------------|
|         | IB-P                         | IB-E | Vinilo-P                       | Vinilo-E |                |
| 52      | 71,8                         | 28,2 | 71,7                           | 28,3     | 1,31           |
| 53      | 64,5                         | 35,5 | 64,1                           | 35,9     | 1,32           |
| 55      | 48,6                         | 51,4 | 61,8                           | 38,2     | 1,16           |
| 56      | 62,4                         | 37,6 | 65,6                           | 34,4     | 1,03           |

El análisis de la microestructura terminal de cadena saturada revela el sorprendente resultado de que el propileno es casi siempre el primer monómero insertado después de la eliminación o transferencia de  $\beta$ -metilo que implica una cadena en crecimiento y/o monómero entrante, incluso en polímeros que contienen hasta 52% en moles de etileno.

#### Ejemplos comparativos

El activador 7 es perfluorotetrafenilborato de trifenilcarbonio y el activador 8 es perfluorotetrafenilborato de dimetilaniilinio.

Las polymerizaciones con el catalizador J y los activadores 1, 7 y 8 se llevan a cabo en el reactor descrito posteriormente a temperaturas que oscilan de 70 a 130°C. La concentración de alimentación de propileno de entrada es 3,5 a 4 M. El tiempo de residencia para todas las marchas es 5 min. Se usó tri(n-octil)aluminio (TNOAL) como un barredor. La relación molar de TNOAL a metaloceno es ~20. Las polymerizaciones se llevan a cabo en un reactor continuo de etapa única, relleno de líquido, usando sistemas catalíticos de metaloceno mezclado. El reactor es un reactor autoclave de acero inoxidable de 0,5 litros y está equipado con un agitador, un elemento de enfriamiento de agua/calentamiento de vapor con un controlador de temperatura y un controlador de presión. Los disolventes, propileno y comonomeros (tal como buteno y hexeno), si están presentes, se purifican primero pasando a través de un sistema de purificación de tres columnas. El sistema de purificación consiste en una columna Oxiclear (modelo núm. RGP-R1-500 de Labclear) seguida por unas columnas de tamiz molecular de 5A y 3A. Las columnas de purificación se regeneraron periódicamente cuando hay evidencia de menor actividad de polymerización. Las columnas de tamiz molecular tanto 3A como 5A se regeneraron internamente bajo nitrógeno a una temperatura especificada de 260°C y 315°C, respectivamente. El material de tamiz molecular se obtuvo de Aldrich. La columna Oxiclear se regeneró en la fabricación original. El etileno purificado del suministro interno se alimenta en el colector, después en el reactor a través de un controlador de flujo másico Brookfield. El etileno se reparte como un gas solubilizado en la mezcla enfriada de disolvente/monómero. Los disolventes purificados y monómeros se enfrían entonces a aproximadamente -15°C pasando a través de un enfriador antes de alimentarse en el reactor a través de un colector. El disolvente y los monómeros se mezclan en el colector y se alimentan en el reactor a través de un único tubo. Todos los caudales líquidos se miden usando medidores de flujo másico Brookfield o medidores de flujo tipo Coriolis de Micro-Motion. Las condiciones de polymerización, % de conversión de la alimentación, productividad catalítica y datos de caracterización se enumeran en la tabla posterior y la Figura 3.

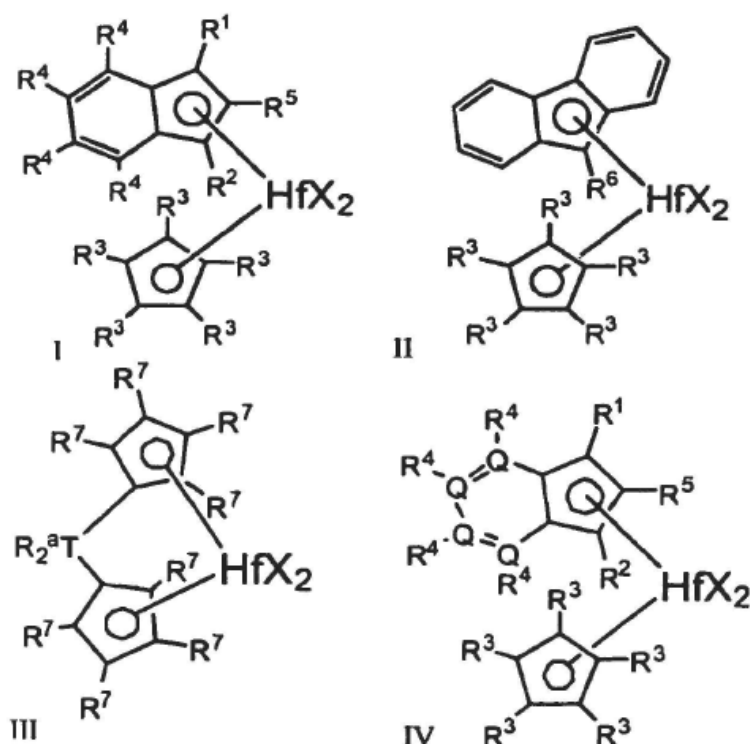
| Ej. | Cat | Act | Tp, °C | Tm, °C | $\Delta H_f$ , J/g | % de conversión* | Productividad x $10^6$ g/mol/min | Vinilo/1000 C | Vinilideno / 1000C | Vinileno/1000C | Mn x 1000 $^1\text{H}$ RMN | Mn x 1000 GPC |
|-----|-----|-----|--------|--------|--------------------|------------------|----------------------------------|---------------|--------------------|----------------|----------------------------|---------------|
| C1  | J   | 1   | 125    | 131,93 | 82,65              | 94,07            | 46,5                             | ----          | ----               | ----           | ----                       | ----          |
| C2  | J   | 1   | 120    | 134,32 | 87,26              | 95,68            | 47,3                             | 0,93          | 1,14               | 0              | 6,76                       | 6,69          |
| C3  | J   | 1   | 115    | 136,91 | 84,17              | 98,11            | 48,6                             | 0,51          | 0,82               | 0,09           | 9,86                       | 9,82          |
| C4  | J   | 1   | 110    | 140,77 | 90,01              | 98,79            | 48,9                             | 0,78          | 1,21               | 0,11           | 6,67                       | 9,36          |
| C5  | J   | 1   | 105    | 142,31 | 92,33              | 100,61           | 46,9                             | ----          | ----               | ----           | ----                       | ----          |
| C6  | J   | 1   | 100    | 145,07 | 97,75              | 100,71           | 66,2                             | ----          | ----               | ----           | ----                       | ----          |
| C7  | J   | 1   | 95     | 146,07 | 96,40              | 100,64           | 66,2                             | 0,24          | 0,43               | 0,08           | 18,7                       | 19,74         |
| C8  | J   | 1   | 90     | 148,15 | 103,70             | 100,39           | 66,0                             | 0,21          | 0,28               | 0,15           | 18,9                       | 32,11         |
|     |     |     |        |        |                    |                  |                                  |               |                    |                |                            |               |
| C9  | J   | 7   | 130    | 127,14 | 78,58              | 65,68            | 1,83                             | 0,99          | 1,11               | 0,01           | 6,1                        | 6,0           |

## ES 2 420 117 T3

|     |   |   |     |        |        |       |      |      |      |      |      |      |
|-----|---|---|-----|--------|--------|-------|------|------|------|------|------|------|
| C10 | J | 7 | 120 | 132,64 | 84,16  | 67,36 | 32,4 |      |      |      |      |      |
| C11 | J | 7 | 110 | 138,27 | 91,6   | 70,14 | 33,3 | 0,46 | 0,40 | 0,01 | 14,4 | 9,0  |
| C12 | J | 7 | 100 | 140,83 | 127,15 | 72,61 | 34,6 |      |      |      |      |      |
| C13 | J | 7 | 90  | 145,42 | 95,89  | 73,54 | 36,3 | 0,17 | 0,35 | 0,00 | 23,7 | 25,0 |
| C14 | J | 7 | 80  | 151,24 | 103,60 | 73,57 | 36,3 |      |      |      |      |      |
|     |   |   |     |        |        |       |      |      |      |      |      |      |
| C15 | J | 8 | 130 | 132,33 | 89,6   | 57,93 | 28,6 | 0,78 | 0,47 | 0,03 | 10,5 | 8,7  |
| C16 | J | 8 | 120 | 137,18 | 87,8   | 60,79 | 30,0 |      |      |      |      |      |
| C17 | J | 8 | 110 | 143,44 | 96,72  | 62,04 | 30,6 | 0,37 | 0,19 | 0,00 | 23,7 | 24,3 |
| C18 | J | 8 | 100 | 146,0  | 100,70 | 62,46 | 30,8 |      |      |      |      |      |
| C19 | J | 8 | 90  | 152,85 | 93,78  | 63,43 | 31,3 | 0,25 | 0,22 | 0,01 | 29,2 | 56,6 |

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un co-oligómero que tiene un Mn de 300 a 30.000 g/mol que comprende de 10 a 90% en moles de propileno y de 10 a 90% en moles de etileno, en donde el oligómero tiene al menos X% de terminaciones de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales como se mide por  $^1\text{H}$  RMN), donde 1)  $X = (-0,94 (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) + 100)$ , cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2)  $X = 45$ , cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3)  $X = (1,83* (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83)$ , cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero.
2. El oligómero según la reivindicación 1 en donde el oligómero tiene más de 90% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales).
- 10 3. El oligómero según la reivindicación 1, en donde el oligómero comprende de 15 a 95% en peso de etileno y tiene más de 80% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales).
4. El oligómero según la reivindicación 1 en donde el oligómero comprende de 30 a 95% en peso de etileno y tiene más de 70% de terminaciones de cadena alilo (respecto a las insaturaciones totales).
- 15 5. Un oligómero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno y menos que 10% en moles de etileno en donde el oligómero tiene: al menos 93% de terminaciones de cadena alilo, un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 20.000 g/mol, una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0, y menos de 1400 ppm de aluminio.
- 20 6. Un oligómero de propileno, que comprende: al menos 50% en moles de propileno y de 10 a 50% en moles de etileno, en donde el oligómero tiene: al menos 90% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de 150 a 10.000 g/mol, y una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,2:1,0, en donde los monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes de 0 a 3% en moles.
- 25 7. Un oligómero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno, de 0,1 a 45% en moles de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de olefina  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , en donde el oligómero tiene: al menos 90% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de 150 a 10.000 g/mol, y una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,35:1,0.
8. Un oligómero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno, de 0,1 a 45% en moles de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de dieno, en donde el oligómero tiene: al menos 90% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de 150 a 10.000 g/mol, y una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,7:1 a 1,35:1,0.
- 30 9. Un homo-oligómero, que comprende propileno, en donde el oligómero tiene: al menos 93% de terminaciones de cadena alilo, un Mn de 500 a 20.000 g/mol, una relación de terminación de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0,8:1 a 1,2:1,0, y menos de 1400 ppm de aluminio.
- 35 10. El oligómero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el Mn es aproximadamente 500 a aproximadamente 7.500 g/mol, el Mw es 1.000 a 20.000 g/mol, y el Mz es 1400 (alternativamente 1700) a 150.000 g/mol.
11. Un procedimiento homogéneo para hacer el co-oligómero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, teniendo dicho procedimiento productividad de al menos  $4,5 \times 10^3$  g/mmol/hr, en donde el procedimiento comprende:
  - 40 poner en contacto, a una temperatura de 35°C a 150°C, propileno, 0,1 a 70% en moles de etileno y de 0 a 5% en peso de hidrógeno en presencia de un sistema catalítico que comprende un activador y al menos un compuesto de metalloceno representado por las fórmulas:



donde

Hf es hafnio;

5 cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres o una combinación de los mismos, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro (alternativamente dos X pueden formar una parte de un anillo o sistema anular condensado);

10 cada Q es independientemente carbono o un heteroátomo, preferiblemente C, N, P, S (preferiblemente al menos un Q es un heteroátomo, alternativamente al menos dos Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos tres Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos cuatro Q son heteroátomos iguales o diferentes);

cada  $\text{R}^1$  es, independientemente, un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo,  $\text{R}^1$  puede ser igual o diferente que  $\text{R}^2$ ;

15 cada  $\text{R}^2$  es, independientemente, un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, preferiblemente  $\text{R}^1$  y/o  $\text{R}^2$  no están ramificados;

20 cada  $\text{R}^3$  es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal que sin embargo al menos tres grupos  $\text{R}^3$  no sean hidrógeno (alternativamente cuatro grupos  $\text{R}^3$  no son hidrógeno, alternativamente cinco grupos  $\text{R}^3$  no son hidrógeno);

25 cada  $\text{R}^4$  es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo, preferiblemente un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propil-fenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido (tal como  $\text{CH}_2\text{SiR}'$ , donde  $\text{R}'$  es un hidrocarbilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);

$\text{R}^5$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

$R^6$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

- 5 cada  $R^7$  es, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente un grupo alquilo lineal  $C_1$  a  $C_8$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal que sin embargo al menos siete grupos  $R^7$  no sean hidrógeno, alternativamente al menos ocho grupos  $R^7$  no sean hidrógeno, alternativamente todos los grupos  $R^7$  no sean hidrógeno, (preferiblemente los grupos  $R^7$  en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de la Fórmula IV no son hidrógeno);

N es nitrógeno;

T es un puente, preferiblemente Si o Ge, preferiblemente Si;

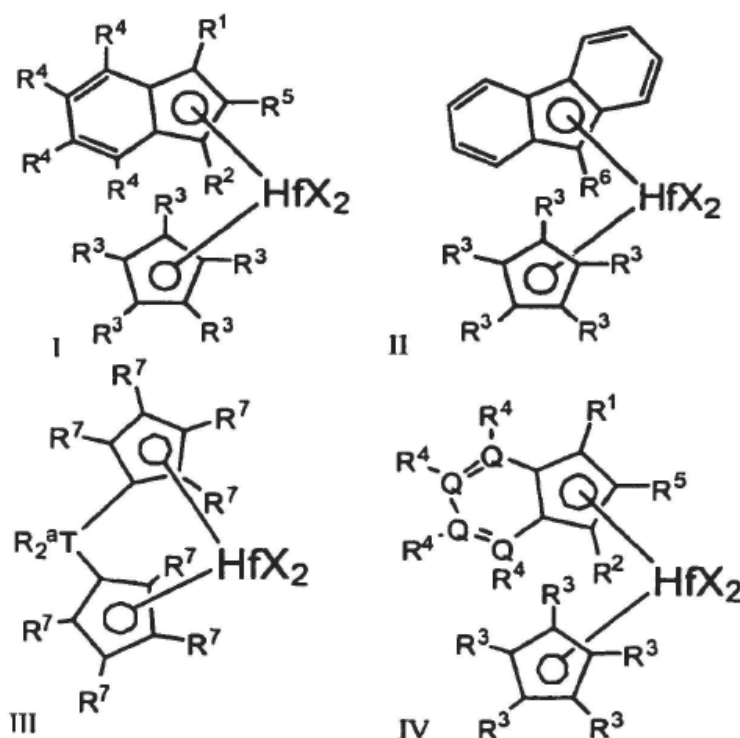
- 10 cada  $R^a$  es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido, y dos  $R^a$  pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema anular aromático, parcialmente saturado, o cíclico saturado o condensado;

Y además con tal que dos grupos R adyacentes cualquiera pueden formar un anillo condensado o sistema anular condensado multicentro donde los anillos pueden ser aromáticos, parcialmente saturados o saturados.

- 15 12. Un procedimiento homogéneo para hacer el homo-oligómero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, teniendo dicho procedimiento una productividad de al menos  $4,5 \times 10^6$  g/mol/min, en donde el procedimiento comprende:

poner en contacto, a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ , propileno, 0% en moles de comonómero y de 0 a 5% en peso de hidrógeno en presencia de un sistema catalítico que comprende un activador y al menos un compuesto de metalloceno representado por las fórmulas:

20



donde

Hf es hafnio;

- 25 cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres o una combinación de los mismos, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro (alternativamente dos X pueden formar una parte de un anillo o un sistema anular condensado);

cada Q es, independientemente carbono o un heteroátomo, preferiblemente C, N, P, S (preferiblemente al menos Q es un heteroátomo, alternativamente al menos dos Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos tres Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos cuatro Q son heteroátomos iguales o diferentes);

- 5 cada R<sup>1</sup> es, independientemente, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R<sup>1</sup> puede ser igual o diferentes que R<sup>2</sup>;

cada R<sup>2</sup> es, independientemente, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, preferiblemente R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> no están ramificados;

- 10 cada R<sup>3</sup> es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal que sin embargo: 1) todos los cinco grupos R<sup>3</sup> sean metilo, o 2) cuatro grupos R<sup>3</sup> no sean hidrógeno y al menos un grupo R<sup>3</sup> sea un hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente al menos dos, tres, cuatro o cinco grupos R<sup>3</sup> sean un hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>);

- 15 cada R<sup>4</sup> es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo, preferiblemente un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propil-fenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido (tal como CH<sub>2</sub>SiR', donde R' es un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);

R<sup>5</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

- 20 R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

- 25 cada R<sup>7</sup> es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente un grupo alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal que sin embargo al menos siete grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno, alternativamente al menos ocho grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno, alternativamente todos los grupos R<sup>7</sup> no sean hidrógeno (preferiblemente los grupos R<sup>7</sup> en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de Fórmula IV no son hidrógeno);

N es nitrógeno;

T es un puente, preferiblemente, Si o Ge, preferiblemente Si;

- 30 cada R<sup>a</sup>, es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido, y dos R<sup>a</sup> pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema anular aromático, parcialmente saturado, o saturado cíclico o condensado;

Y con tal que además dos grupos R adyacentes cualquiera pueden formar un anillo condensado o sistema anular condensado multicentro donde los anillos pueden ser aromáticos, parcialmente saturados o saturados.

- 35 13. El procedimiento según la reivindicación 11 o 12, en donde el activador comprende uno o más aniones no coordinantes.

- 40 14. El procedimiento según la reivindicación 11, 12 o 13, en donde el sistema catalítico comprende uno o más de (pentametilciclopentadienil)(1,3-dimetilindenil)hafnio dimetilo y dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(1,3-dimetilindenil)hafnio.

- 45 15. El procedimiento según la reivindicación 11, 12 o 13, en donde el activador se selecciona del grupo que consiste en: tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio o tetrakis(heptafluoronaftil)borato de dimetilanilinio.

- 50 16. El co-oligómero según la reivindicación 1, en donde el co-oligómero comprende de 50 a 90% en moles de propileno y de 10 a 50% en moles de etileno.

17. El oligómero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el oligómero no tiene punto de fusión detectable por DSC después de almacenaje a temperatura ambiente durante al menos 48 horas.

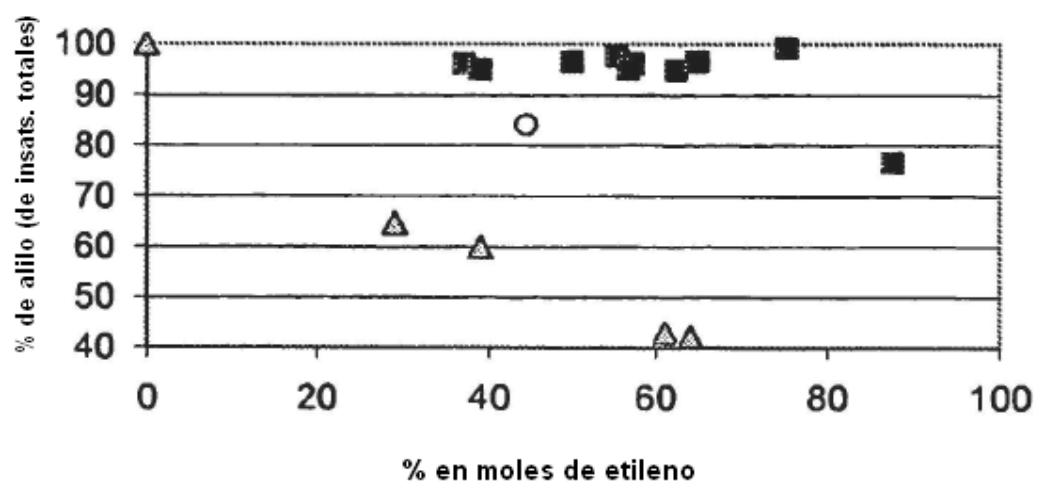


FIGURA 1

Asignaciones de desplazamiento químico

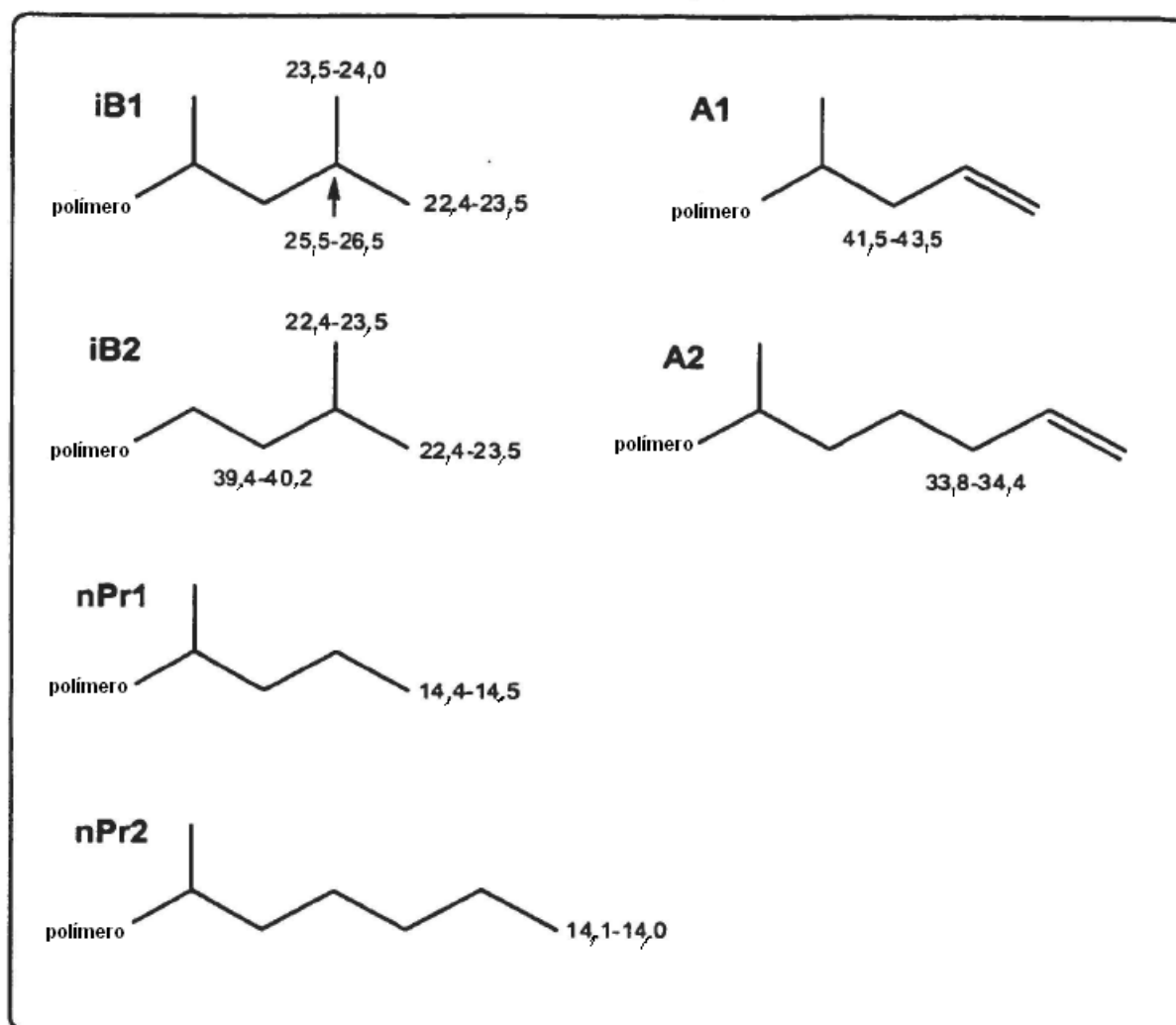


FIGURA 2

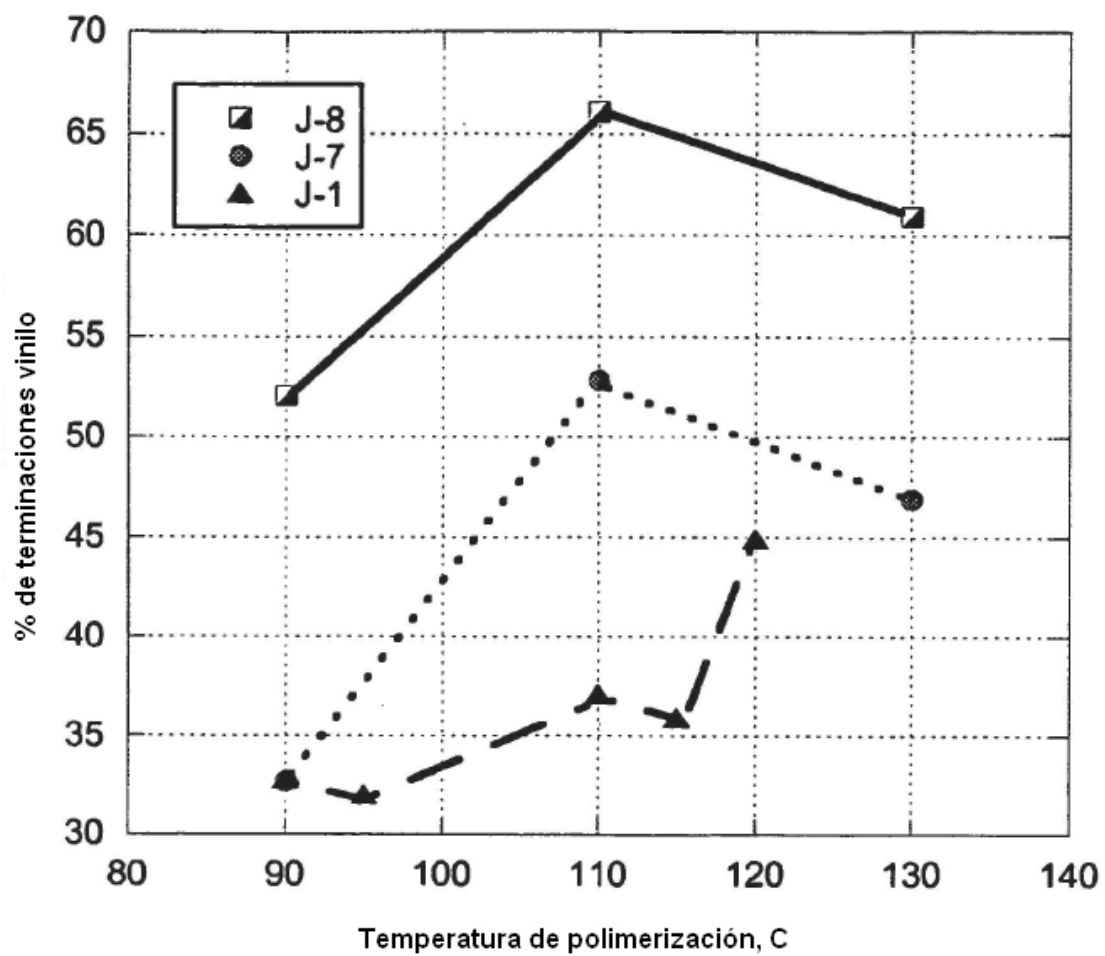


FIGURA 3