

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 913**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/642** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2010 PCT/US2010/046495**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11025784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2010 E 10748037 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2473538**

54 Título: **Catalizador y procedimiento para polimerizar una olefina y poliolefina preparada mediante el mismo**

30 Prioridad:

**31.08.2009 US 238298 P**

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

**24.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLOSIN, JERZY y  
PETERSON, THOMAS, H.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 638 913 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

Catalizador y procedimiento para polimerizar una olefina y poliolefina preparada mediante el mismo

## Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere de manera general a un catalizador y procedimiento para polimerizar una olefina, y a una poliolefina preparada por el procedimiento.

## Descripción de la técnica relacionada

10 El polímero de polietileno (conocido también como polieteno o poli(metileno)), el polipropileno, y los copolímeros de poli(etileno alfa-olefina) son ejemplos de poliolefinas (conocidas también como polialquenos) usadas ampliamente en la industria. Son deseables para preparar, por ejemplo, recipientes, tubos, películas y láminas para envasado, y lubricantes sintéticos.

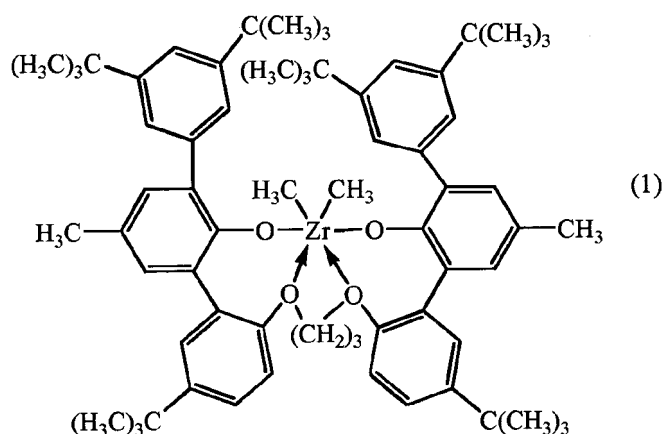
15 Un tipo particularmente valioso de copolímero de poli(etileno alfa-olefina) es un copolímero de bloques de olefina (OBC). Los OBCs se caracterizan por tener al menos un llamado "segmento duro" o bloque que comprende residuos de monómero de etileno y al menos un llamado "segmento blando" o bloque que comprende residuos de etileno y un monómero de alfa-olefina (conocida también como una alfa-olefina y 1-olefina). Son ejemplos de OBCs los Copolímeros de Bloques de Olefina INFUSE™ de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE.UU. Los Copolímeros de Bloques de Olefina INFUSE™ son útiles en diversas formas y aplicaciones, tales como, por ejemplo, las enumeradas en [www.dow.com/infuse](http://www.dow.com/infuse).

20 Arjan van der Linden, et al., Polymerization of  $\alpha$ -olefins and Butadiene and Catalytic Cyclotrimerization of 1-Alkynes by a New Class of Group IV Catalysts. Control of Molecular Weight and Polymer Microstructure via Ligand Tuning in Sterically Hindered Chelating Phenoxide Titanium and Zirconium Species, Journal of the American Chemical Society, 1995; 117(11):3008-3021 mencionan, entre otras cosas, complejos de alcóxidos quelantes impedidos estéricamente de titanio o circonio.

25 Las patentes de EE.UU. números 5.536.797 (Procedimiento de Polimerización de Olefinas Proquirales Sindiotácticas) y 5.670.680 (Método para Producir Complejos Metálicos de Octahidrofluorenilo) mencionan independientemente, entre otras cosas, complejos metálicos de octahidrofluorenilo.

La publicación de solicitud de patente de EE.UU. número 2007/0111883 A1 menciona, entre otras cosas, catalizadores para polimerización de olefinas.

30 La publicación de solicitud de patente internacional PCT número WO 2007/136494 A2 menciona, entre otras cosas, el complejo metal-ligando de fórmula (1):



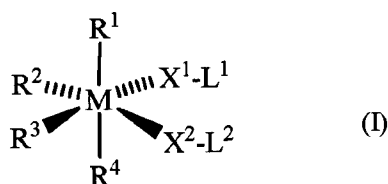
La publicación de solicitud de patente de EE.UU. número 2004/0010103 enseña métodos para preparar el complejo metal-ligando de fórmula (1).

35 Group 4 Metal Complexes of Fluorous (Di)Alkoxide-Di(Amino) Ligands: Synthesis, Structure, Olefin Polymerization Catalysis, and Decomposition Pathways, de Marquet et al, ORGANOMETALLICS, vol 28, 1 de enero de 2009, págs. 606-620, describe precursores de catalizadores en la forma de dicloruros, bencilos o alcóxidos. Olefin Copolymerization and Olefin/Diene Terpolymerization with a Zirconocenium Catalyst System, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, Huthig und Wepf Verlag, Basilea, Suiza, vol 14, 1 de enero de 1993, págs. 109-114, describe sistemas de ligandos de ciclopentadienilo con puentes.

La industria química desea nuevos procedimientos y catalizadores para polimerizar olefinas y nuevas poliolefinas preparadas por los mismos.

### Breve compendio de la invención

5 En una primera realización, la presente invención es un catalizador preparado con uno o más complejos metal-ligando (denominados también en la presente memoria precatalizadores), un alquilaluminio y un compuesto iónico que contiene boro, comprendiendo la preparación del catalizador las etapas de poner en contacto el uno o más complejos metal-ligando con el alquilaluminio para producir un derivado intermedio a partir de los mismos; y poner en contacto después el derivado intermedio con el compuesto iónico que contiene boro para producir el catalizador; realizándose cada etapa de contacto bajo condiciones de preparación del catalizador independientes (descritas más adelante); comprendiendo el compuesto iónico que contiene boro un catión y un anión que contiene boro y siendo esencialmente no coordinante; siendo la relación del número total de moles del alquilaluminio al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de 1:1 a 100:1; y siendo la relación del número total de moles del compuesto iónico que contiene boro al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de 1:1 a 5:1; y siendo el complejo metal-ligando un complejo metal-ligando de fórmula (I):



15 en donde:

M es titanio, circonio o hafnio;

$X^1$  es O, N(H) o  $N(L^3)$ ;

$X^2$  es O, N(H) o  $N(L^4)$ ;

20 Cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ );

Cada uno de  $L^3$  y  $L^4$  es independientemente hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ); o  $L^3$  se une con  $L^1$  para formar un alquileo( $C_2-C_{40}$ ),  $L^4$  se une con  $L^2$  para formar un alquileo( $C_2-C_{40}$ ),  $L^3$  se une con  $L^4$  para formar un alquileo( $C_2-C_{40}$ ), o cualquier combinación de los mismos;

Siendo cada uno de  $-X^1-L^1$  y  $-X^2-L^2$  un anión que tiene un estado de oxidación formal de -1;

25 Dos de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son independientemente ligandos neutros y los otros dos de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son independientemente ligandos aniónicos, siendo independientemente cada ligando neutro  $R^MNR^KR^L$ ,  $R^KOR^L$ ,  $R^KSR^L$ , o  $R^MPR^KR^L$ , en donde cada  $R^K$ ,  $R^L$  y  $R^M$  es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ), o cualesquiera  $R^K$  y  $R^L$ , o cualesquiera dos  $R^K$ , siendo el  $R^K$  y  $R^L$  o dos  $R^K$  de un mismo o diferente ligando, se unen independientemente para formar un hidrocarbilenio( $C_2-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilenio( $C_1-C_{40}$ ), y cualesquiera  $R^K$  y  $R^L$  restantes son como se definieron anteriormente; y teniendo independientemente cada ligando aniónico un estado de oxidación formal de -1 y siendo independientemente  $R^K-P=N^-$ ,  $(R^K)_2C=N^-$ ,  $R^KR^LN^-$ ,  $R^KO^-$ ,  $R^KS^-$ ,  $R^KR^LP^-$ , o  $R^MR^KR^LSi^-$ , en donde cada  $R^K$ ,  $R^L$  y  $R^M$  es independientemente como se definieron anteriormente; donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan dependiendo del estado de oxidación formal de M de tal modo que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en conjunto, neutro;

35 Cada uno del alquileo( $C_2-C_{40}$ ), hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ), heterohidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ), hidrocarbilenio( $C_2-C_{40}$ ) y heterohidrocarbilenio( $C_2-C_{40}$ ) mencionados anteriormente son independientemente los mismos o diferentes, y está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes  $R^S$ ; y

40 Cada  $R^S$  es independientemente halo, polifluoro, perfluoro, hidrocarbilo( $C_1-C_{18}$ ) no sustituido,  $F_3C^-$ ,  $FCH_2O^-$ ,  $F_2HCO^-$ ,  $F_3CO^-$ , oxo (es decir, =O),  $R_3Si^-$ ,  $RO^-$ ,  $RS^-$ ,  $RS(O)^-$ ,  $RS(O)_2^-$ ,  $R_2P^-$ ,  $R_2N^-$ ,  $R_2C=N^-$ ,  $NC^-$ ,  $RC(O)O^-$ ,  $ROC(O)^-$ ,  $RC(O)N(R)^-$ , o  $R_2NC(O)^-$ , en donde cada R es independientemente un hidrocarbilo( $C_1-C_{18}$ ) no sustituido.

45 En una segunda realización, la presente invención es un procedimiento para preparar el catalizador de la primera realización, comprendiendo el procedimiento las etapas de poner en contacto el uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) con el alquilaluminio para producir un derivado intermedio a partir de los mismos; y poner en contacto después el derivado intermedio con el compuesto iónico que contiene boro para producir el catalizador de la primera realización; realizándose independientemente cada etapa de contacto bajo condiciones de preparación de catalizador; siendo la relación del número total de moles del alquilaluminio al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de 1:1 a 100:1; y siendo la relación del número total de moles del compuesto iónico que contiene boro al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de 1:1 a 5:1.

En una tercera realización, la presente invención es un procedimiento para polimerizar una olefina, comprendiendo el procedimiento una etapa de poner en contacto entre sí ingredientes que comprenden un sistema catalítico y un monómero de olefina bajo condiciones de polimerización de olefinas (descritas más adelante) para dar una poliolefina, comprendiendo el sistema catalítico una cantidad catalítica del catalizador de la primera realización y comprendiendo la poliolefina una pluralidad de unidades repetidas, siendo independientemente cada unidad repetida un residuo del monómero de olefina, o un derivado del residuo del monómero de olefina.

Los catalizadores de la primera realización pueden prepararse por el procedimiento de la segunda realización y son útiles en el procedimiento de la tercera realización. El procedimiento de la tercera realización que emplea los catalizadores de la invención da la poliolefina. En realizaciones preferidas, el sistema catalítico comprende además un agente de transporte de cadenas (CSA, descrito más adelante) y un catalizador de polimerización de etileno (descrito más adelante), siendo preferiblemente el catalizador de polimerización de etileno útil para polimerizar selectivamente etileno en presencia de la alfa-olefina, dando el procedimiento preferido la poliolefina que comprende un copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) (es decir, un OBC). El copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) comprende preferiblemente un segmento duro derivado de etileno y un segmento blando que comprende residuos de la alfa-olefina y etileno. El término "copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina)" se usa de manera intercambiable en la presente memoria con los términos "copolímero de bloques de olefina", "OBC", "interpolímero de etileno/α-olefina", y "copolímero de bloques de etileno/α-olefina". Los términos "alfa-olefina" y "α-olefina" se usan de manera intercambiable en la presente memoria.

Las poliolefinas preparadas por el procedimiento de la tercera realización son útiles en numerosas aplicaciones, tales como, por ejemplo, lubricantes sintéticos y, especialmente para los OBCs, películas elásticas para aplicaciones de higiene (p.ej., para cubiertas de pañales); bienes moldeados flexibles para electrodomésticos, herramientas, bienes para el consumidor (p.ej., mangos de cepillos de dientes), bienes deportivos, edificación y construcción, automóviles y aplicaciones médicas; juntas flexibles y perfiles para electrodoméstico (p.ej., juntas y perfiles de puertas de frigoríficos), edificación y construcción, y aplicaciones para automóviles; adhesivos para envasado (p.ej., para uso en la fabricación de cajas de cartón corrugado), aplicaciones para higiene, cintas y etiquetas; y espumas para bienes deportivos (p.ej., alfombras de espuma), envasado, bienes para el consumidor, y aplicaciones para automóviles.

Se describen realizaciones adicionales en el resto de la memoria descriptiva, incluyendo las reivindicaciones.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere de manera general a un catalizador y procedimiento para polimerizar una olefina y a una poliolefina preparada por el procedimiento como se resume anteriormente. Para los fines de la práctica de patentes de Estados Unidos y otras prácticas de patentes que permiten la incorporación del tema en cuestión por referencia, los contenidos enteros -a menos que se indique lo contrario- de cada patente de EE.UU., solicitud de patente de EE.UU., publicación de solicitud de patente de EE.UU., solicitud de patente internacional PCT y equivalente de publicación WO de la misma, referenciados en el presente Compendio o Descripción Detallada de la Invención, se incorporan por la presente memoria por referencia. En un caso donde haya un conflicto entre lo que está escrito en la presente memoria descriptiva y lo que está escrito en una patente, solicitud de patente o publicación de solicitud de patente, o una parte de las mismas que se incorpora por referencia, lo que está escrito en la presente memoria descriptiva prevalece.

En la presente solicitud, cualquier límite inferior de un intervalo de números, o cualquier límite inferior preferido del intervalo, puede combinarse con cualquier límite superior del intervalo, o cualquier límite superior preferido del intervalo, para definir un aspecto o realización preferido del intervalo. Cada intervalo de números incluye todos los números, tanto números racionales como irracionales, subsumados dentro de ese intervalo (p.ej., el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 incluye, por ejemplo, 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 y 5).

Ciertos grupos químicos no sustituidos se describen en la presente memoria como que tienen un número máximo de 40 átomos de carbono (p.ej., hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)). Estos incluyen grupos sustituyentes (p.ej., grupos R) y monómeros de olefina donde el número de átomos de carbono no es crítico. Cuarenta átomos de carbono en tales grupos químicos no sustituidos es un límite superior práctico; no obstante, en algunas realizaciones la invención contempla grupos químicos no sustituidos tales que tienen un número máximo de átomos de carbono que es más alto que 40 (p.ej., 100, 1.000 o más).

En un caso donde haya un conflicto entre un nombre de compuesto y su estructura, la estructura prevalece.

En un caso donde haya un conflicto entre un valor unitario que se recita sin paréntesis, p.ej., 5,08 centímetros (2 pulgadas), y un valor unitario correspondiente que se recita entre paréntesis, p.ej., (5 centímetros), el valor unitario recitado sin paréntesis prevalece.

Como se emplean en la presente memoria, "un", "una", "el/la/los/las" y "uno o más" se usan de manera intercambiable. En cualquier aspecto o realización de la presente invención descrita en la presente memoria, el término "aproximadamente" en una frase que hace referencia a un valor numérico puede ser borrado de la frase para dar otro aspecto o realización de la presente invención. En los primeros aspectos o realizaciones que emplean

el término “aproximadamente”, el significado de “aproximadamente” puede ser interpretado a partir del contexto de su uso. Preferiblemente, “aproximadamente” significa de 90 por ciento a 100 por ciento del valor numérico, de 100 por ciento a 110 por ciento del valor numérico, o de 90 por ciento a 110 por ciento del valor numérico. En cualquier aspecto o realización de la presente invención descrita en la presente memoria, los términos de extremo abierto “que comprende”, “comprende” y similares (que son sinónimos de “que incluye”, “que tiene” y “caracterizado por”) pueden ser reemplazados por las frases parcialmente cerradas respectivas “que consiste esencialmente en”, “consiste esencialmente en”, y similares o las frases cerradas respectivas “que consiste en”, “consiste en” y similares para dar otro aspecto o realización de la presente invención. En la presente solicitud, cuando se hace referencia a una lista precedente de elementos (p.ej., ingredientes), las frases “mezcla de los mismos”, “combinación de los mismos” y similares significan cualquiera de dos o más, incluyendo todos, los elementos enumerados. El término “o” usado en una lista de miembros, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como en cualquier combinación, y soporta realizaciones adicionales que recitan uno cualquiera de los miembros individuales (p.ej., en una realización que recita la frase “10 por ciento o más”, el “o” soporta otra realización que recita “10 por ciento” y aún otra realización que recita “más que 10 por ciento”. El término “pluralidad” significa dos o más, en donde cada pluralidad se selecciona independientemente a menos que se indique lo contrario.

El alquilaluminio y el compuesto iónico que contiene boro comprenden cocatalizadores de activación. Preferiblemente, la relación del número total de moles del alquilaluminio al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando es de 25:1 a 75:1, y más preferiblemente de 40:1 a 60:1 (p.ej., 50:1). Preferiblemente, la relación del número total de moles del compuesto iónico que contiene boro al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando es de 1:1 a 2:1, y más preferiblemente de 1,0:1,4 (p.ej., 1,2).

El procedimiento de la tercera realización emplea una cantidad catalítica del catalizador de la primera realización. El término “cantidad catalítica” significa tanto por ciento en moles (% mol) del catalizador en relación a un monómero de olefina o el número de moles del catalizador en relación al número de moles del monómero de olefina suficientes para catalizar una reacción de polimerización del monómero de olefina. Preferiblemente, la cantidad catalítica es 0,01 por ciento en moles o inferior, más preferiblemente 0,001 por ciento en moles o inferior, aún más preferiblemente 0,0001 por ciento en moles o inferior, e incluso más preferiblemente 0,00001 por ciento en moles o inferior. También preferiblemente, la cantidad catalítica es una relación molar de monómero de olefina a catalizador de al menos 10.000:1, más preferiblemente al menos 100.000:1, aún más preferiblemente al menos 1.000.000:1, e incluso más preferiblemente al menos 10.000.000:1.

Preferiblemente, el procedimiento de la tercera realización emplea, y el sistema catalítico comprende, el catalizador de la primera realización, que es un catalizador de la invención preparado con el alquilaluminio, el compuesto iónico que contiene boro, y tres o menos, más preferiblemente dos, y aún más preferiblemente un complejo metal-ligando de fórmula (I).

Los complejos metal-ligando de fórmula (I) se hacen catalíticamente activos poniéndolos en contacto con, o combinándolos con, el alquilaluminio y el compuesto iónico que contiene boro según el procedimiento de la segunda realización. El término “alquilaluminio” significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Preferiblemente, el alquilaluminio comprende un compuesto de alquilaluminio de fórmula (II):  $Al(R^A)(R^B)(R^C)$  (II), en donde  $R^A$  es alquilo( $C_1-C_{40}$ ), y cada uno de  $R^B$  y  $R^C$  es independientemente alquilo( $C_1-C_{40}$ ), hidruro o haluro.

El compuesto iónico que contiene boro comprende un catión y un anión que contiene boro. Como se conocería generalmente en la técnica, el anión que contiene boro es no coordinante a M de la fórmula (I). Esto significa generalmente que el anión que contiene boro no compite en el procedimiento de la invención con la olefina o cadena de polimerilo para coordinar a M de la fórmula (I). El anión que contiene boro no coordinante es preferiblemente uno que, con el catión y un precatizador de la invención, prepara un catalizador de la invención que exhibe al menos 2%, más preferiblemente al menos 5%, aún más preferiblemente al menos 10%, incluso más preferiblemente al menos 20% y más aún más preferiblemente al menos 50% de la actividad catalítica de un catalizador de la invención que se ha preparado a partir de tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio y el mismo precatizador de la invención. El mismo procedimiento de polimerización usado para la comparación es el Procedimiento General 1 (descrito más adelante). Preferiblemente, el anión que contiene boro es un anión de boro tetrasustituido (es decir, un borato) o es derivado in situ durante el procedimiento de la invención a partir de un boro trisustituido (es decir, un borano) y un ligando aniónico uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  de la fórmula (I). Los sustituyentes del boro tetrasustituido y boro trisustituido son preferiblemente halo o hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ). Un boro trisustituido más preferido es B(hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ))<sub>3</sub> (p.ej., tris(pentafluorofenilborano). Un anión de boro tetrasustituido más preferido es [B(hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ))<sub>4</sub>] (p.ej., trilitetraquis(pentafluorofenil)borato). Un compuesto iónico que contiene boro aún más preferido es un tetra(hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ))borato de tri(hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ))amonio (p.ej., tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio ([HNMe( $C_{18}H_{37}$ )<sub>2</sub>][B( $C_6F_5$ )<sub>4</sub>], abreviado como BOMATPB)). Preferiblemente, el catión comprende un catión de tipo amonio o catión hidrocarbonado (p.ej., catión trifenilmetilo). Como se emplea en la presente memoria, el término “catión de tipo amonio” significa un nitrógeno que lleva una carga formal de +1. El catión de tipo amonio es preferiblemente un catión orgánico de tipo amonio, que es preferiblemente un (hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ))<sub>3</sub>N(H)<sup>+</sup>, un (hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ))<sub>2</sub>N(H)<sub>2</sub><sup>+</sup> o hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ )N(H)<sub>3</sub><sup>+</sup>. El catión de tipo amonio (hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ))<sub>3</sub>N(H)<sup>+</sup> es más preferido. Como se usa aquí, cada hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ) puede ser independientemente el mismo o diferente.

Las poliolefinas incluyen, por ejemplo, homopolímeros e interpolímeros. Los homopolímeros de poliolefina comprenden residuos de una olefina polimerizable (es decir, monómero de olefina) y derivados de los homopolímeros de poliolefina (p.ej., homopolímeros de olefina que contienen hidroxilo terminal). Los interpolímeros de poliolefina comprenden residuos de dos o más olefinas polimerizables. En algunas realizaciones, las olefinas polimerizables útiles en los procedimientos de la invención son hidrocarburos(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) que consisten en átomos de carbono e hidrógeno y que contienen al menos 1 y preferiblemente no más que 3, y más preferiblemente no más que 2 enlaces dobles carbono-carbono. En algunas realizaciones, están reemplazados de 1 a 4 átomos de hidrógeno del hidrocarburo(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), cada uno por un átomo de halógeno, preferiblemente fluoro o cloro, para dar hidrocarburos (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) sustituidos con halo. Se prefieren los hidrocarburos(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) (no sustituidos con halo). Las olefinas polimerizables preferidas (es decir, monómeros de olefina) útiles para preparar las poliolefinas son etileno y olefinas(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) polimerizables. Las olefinas(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) incluyen una alfa-olefina, una olefina cíclica, estireno, y un dieno cíclico o acíclico. Preferiblemente, la alfa-olefina comprende la alfa-olefina(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>), más preferiblemente una alfa-olefina(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) de cadena ramificada, aún más preferiblemente una alfa-olefina(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) de cadena lineal, incluso más preferiblemente una alfa-olefina(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) de cadena lineal de fórmula (A): CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-CH<sub>3</sub> (A), en donde z es un número entero de 0 a 40, y todavía incluso más preferiblemente una alfa-olefina(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) de cadena lineal que es 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, o una alfa-olefina(C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>) de cadena lineal. Preferiblemente la olefina cíclica es una olefina cíclica(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>). Preferiblemente, el dieno cíclico o acíclico es un dieno(C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>), preferiblemente un dieno acíclico, más preferiblemente un dieno(C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>) conjugado acíclico, más preferiblemente un dieno(C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>) 1,3-conjugado acíclico, y aún más preferiblemente 1,3-butadieno.

Las poliolefinas que pueden prepararse por un procedimiento de la invención incluyen, por ejemplo, polietileno, polipropileno, e interpolímeros que comprenden residuos de etileno y una o más olefinas(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) polimerizables. Los homopolímeros preferidos son el polietileno, polipropileno y polibutileno de alta densidad. Los interpolímeros preferidos son los preparados co-polimerizando una mezcla de dos o más olefinas polimerizables tales como, por ejemplo, etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-penteno, etileno/1-hexeno, etileno/4-metil-1-penteno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, etileno/propileno/butadieno y otros terpolímeros EPDM. Preferiblemente, la poliolefina es un homopolímero de etileno (p.ej., un polietileno de alta densidad), un interpolímero de etileno/alfa-olefina (es decir, copolímero de poli(etileno alfa-olefina) tal como, por ejemplo, un poli(etileno 1-octeno)), o un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (es decir, un terpolímero de poli(etileno alfa-olefina dieno) tal como, por ejemplo, un poli(etileno 1-octeno 1,3-butadieno).

En una cuarta realización, la presente invención es una poliolefina, preferiblemente el copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) mencionado anteriormente preparado según un procedimiento preferido de la tercera realización. Preferiblemente, los residuos de la alfa-olefina y etileno están típicamente distribuidos aproximadamente al azar en el segmento blando.

Preferiblemente, el segmento duro del polietileno es caracterizable como que tiene menos que 5 por ciento en moles (% mol) de un residuo de la alfa-olefina incorporado covalentemente en el mismo (es decir, que tiene un bajo índice de incorporación de comonómero), determinado por resonancia magnética nuclear como se describe más adelante.

Preferiblemente, el copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) es caracterizable como que tiene una temperatura de fusión mayor que 100 grados Celsius, y más preferiblemente mayor que 120°C, determinada por Calorimetría de Barrido Diferencial usando el procedimiento descrito más adelante.

Los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) comprenden residuos de etileno y uno o más residuos de comonómero de  $\alpha$ -olefina copolimerizable (es decir, etileno y uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizable en forma polimerizada). Los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) se caracterizan por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas. Esto es, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina son interpolímeros de bloques, preferiblemente interpolímeros o copolímeros de multibloques. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan de manera intercambiable en la presente memoria. En algunas realizaciones, el copolímero de multibloques puede representarse por la siguiente fórmula:



donde n es al menos 1, preferiblemente un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, o superior, "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, As y Bs están enlazados de un modo lineal, no en un modo ramificado o de estrella.

Los segmentos "duros" se refieren a bloques de unidades polimerizadas en los que están presentes residuos de etileno en una cantidad mayor que 95 por ciento en peso, y preferiblemente mayor que 98 por ciento en peso en los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina). En otras palabras, el contenido de residuos de comonómero (es decir, alfa-olefina) en los segmentos duros es menos que 5 por ciento en peso, y preferiblemente menos que 2 por ciento en peso. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todos o sustancialmente todos los residuos de etileno. Las frases "segmento duro de polietileno" y "segmento duro derivado de etileno" son sinónimos, y significan la porción de segmento duro de un copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina).

Los segmentos "blandos" se refieren a bloques de unidades polimerizadas en los que el contenido de residuos de comonomero (es decir, alfa-olefina) es mayor que 5 por ciento en peso, preferiblemente mayor que 8 por ciento en peso, mayor que 10 por ciento en peso, o mayor que 15 por ciento en peso en los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina). En algunas realizaciones, el contenido de residuos de comonomero en los segmentos blandos puede ser mayor que 20 por ciento en peso, mayor que 25 por ciento en peso, mayor que 30 por ciento en peso, mayor que 35 por ciento en peso, mayor que 40 por ciento en peso, mayor que 45 por ciento en peso, mayor que 50 por ciento en peso, o mayor que 60 por ciento en peso.

En algunas realizaciones, los bloques A y los bloques B están distribuidos al azar a lo largo de una cadena polimérica (principal) del copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina). En otras palabras, los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) habitualmente no tienen una estructura como:

AAA—AA-BBB—BB.

En otras realizaciones, los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) habitualmente no tienen un tercer tipo de bloque, es decir, no tienen un bloque "C" que no es un bloque A y no es un bloque B. En aún otras realizaciones, cada uno del bloque A y el bloque B de los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) tiene monómeros o comonomeros distribuidos al azar dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprenden dos o más segmentos (o sub-bloques) de composición distinta, tal como un segmento de punta, que tiene una composición diferente que el resto del bloque.

En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina), es decir, un interpolímero de etileno/alfa-olefina, tal como los descritos en la Publicación de Solicitud de Patente Internacional PCT Número WO 2009/097560, que se incorpora en la presente memoria por referencia, preferiblemente un copolímero de bloques, que comprende un segmento duro y un segmento blando, y se caracteriza por una  $M_w/M_n$  en el intervalo de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2,8 y:

(a) tiene al menos una  $T_m$  (°C), y una densidad (d) en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $T_m$  y d corresponden a la relación:

$$T_m > -6.553,3 + 13.735(d) - 7.051,7(d)^2, \text{ o}$$

(b) se caracteriza por un calor de fusión ( $\Delta H$ , en J/g) y una cantidad de temperatura delta ( $\Delta T$ , en °C), definida como la diferencia de temperatura entre el pico de calorimetría de barrido diferencial (DSC) más alto y el pico de fraccionamiento por análisis de cristalización (CRYSTAF) más alto, en donde los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  tienen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero (0) y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

en donde el pico CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos que 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; o

(c) se caracteriza por una recuperación elástica ( $R_e$ ) en tanto por ciento a 300 por ciento de deformación y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/alfa-olefina, y tiene una densidad d en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $R_e$  y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/alfa-olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

$$R_e > 1.481 - 1.629(d); \text{ o}$$

(d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar de al menos 5 por ciento más alto que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el (los) mismo(s) comonomero(s) y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonomero molar (en base al polímero entero) dentro de 10 por ciento del del interpolímero de etileno/alfa-olefina; o

(e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C ( $G'(25^\circ\text{C})$ ) y un módulo de almacenamiento a 100°C ( $G'(100^\circ\text{C})$ ) en donde la reacción de  $G'(25^\circ\text{C})$  a  $G'(100^\circ\text{C})$  está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1; o

(f) se caracteriza por un índice de bloque medio mayor que cero (0) y hasta aproximadamente 1,0; o

(g) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada por que la fracción tiene un contenido de monómero molar mayor que, o igual a, la cantidad  $(-0,2013) T + 20,07$ , más preferiblemente mayor que o igual a la cantidad  $(-0,2013) T + 21,07$ , donde T es el valor numérico de la temperatura de elución pico de la fracción TREF, medida en °C; y

en donde el interpolímero de bloques de etileno/alfa-olefina está separado en mesofases.

En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un interpolímero de bloques de etileno/alfa-olefina, tal como el descrito en la patente de EE.UU. N° 7.355.089 y la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2006-0199930, en donde el interpolímero es preferiblemente un copolímero de bloques, y comprende un segmento duro y un segmento blando, y el interpolímero de etileno/alfa-olefina:

- 5 (a) tiene una  $M_w/M_n$  de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, al menos una  $T_m$  (°C), y una densidad (d) en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $T_m$  y d corresponden a la relación:

$$T_m > -2.002,9 + 4.538,5(d) - 2.422,2(d)^2, \text{ o}$$

- 10 (b) tiene una  $M_w/M_n$  de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión,  $\Delta H$ , en J/g, y una cantidad delta,  $\Delta T$  (°C), definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico CRYSTAF más alto, en donde los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  tienen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

en donde el pico CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos que 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; o

- 15 (c) se caracteriza por una  $R_e$  en tanto por ciento a 300 por ciento de deformación y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/alfa-olefina, y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $R_e$  y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/alfa-olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

$$R_e > 1.481-1.629(d); \text{ o}$$

- 20 (d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar de al menos 5 por ciento más alto que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el (los) mismo(s) comonomero(s) y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonomero molar (en base al polímero entero) dentro de 10 por ciento del del interpolímero de etileno/alfa-olefina; o

(e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C ( $G'(25^\circ\text{C})$ ) y un módulo de almacenamiento a 100°C ( $G'(100^\circ\text{C})$ ) en donde la reacción de  $G'(25^\circ\text{C})$  a  $G'(100^\circ\text{C})$  está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1; o

- 30 (f) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada por que la fracción tiene un índice de bloque de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y una  $M_w/M_n$  mayor que aproximadamente 1,3; o

(g) tiene un índice de bloque medio mayor que cero (0) y hasta aproximadamente 1,0 y una  $M_w/M_n$  mayor que aproximadamente 1,3; o

- 35 (h) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada por que la fracción tiene un contenido de monómero molar mayor que, o igual a, la cantidad  $(-0,2013) T + 20,07$ , más preferiblemente mayor que o igual a la cantidad  $(-0,2013) T + 21,07$ , donde T es el valor numérico de la temperatura de elución pico de la fracción TREF, medida en °C.

Otras realizaciones comprenden polímeros y procedimientos tales como los descritos en las Publicaciones de Solicitud de Patente Internacional PCT Nos. WO 2005/090425, WO 2005/090426, y WO 2005/090427.

- 40 El contenido de monómero y cualquier comonomero de las poliolefinas puede medirse usando cualquier técnica adecuada tal como, por ejemplo, espectroscopía de infrarrojos (IR) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopía NMR y prefiriéndose más la espectroscopía NMR de carbono-13. Para usar espectroscopía NMR de carbono-13, se prepara una muestra de análisis a partir de una muestra de polímero añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodiodobenceno a 0,4 g de la muestra de polímero en un tubo NMR de 10 milímetros (mm). Se disuelve y homogeniza la muestra de polímero calentando el tubo y su contenido hasta 150°C. Se recogen los datos de espectroscopía NMR de carbono-13 usando un espectrómetro JEOL Eclipse™ 400MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus™ 400MHz, correspondiendo a una frecuencia de resonancia de carbono-13 de 100,5 MHz. Se adquieren los datos de carbono-13 usando 4.000 transientes por archivo de datos con un retardo de repetición de pulso de 6 segundos. Para conseguir una señal a ruido mínima para análisis cuantitativo, se añaden múltiples archivos de datos juntos. La anchura espectral es 25.000 Hz con un tamaño de archivo mínimo de 32.000 puntos de datos. Se analiza la muestra de análisis a 130°C en una sonda de banda ancha de 10 mm. Se determina la incorporación de comonomero con los datos de carbono-13 usando el método de triadas de Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989), que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.



En algunas realizaciones, la cantidad de comonomero de olefina incorporado en el copolímero de bloques de poli(monómero de olefina-comonomero de olefina) o segmentos del mismo se caracteriza por un índice de incorporación de comonomero. Como se emplea en la presente memoria, el término “índice de incorporación de comonomero” se refiere al tanto por ciento en moles de residuos de comonomero de olefina incorporado en el copolímero de monómero/comonomero de olefina, o segmento del mismo, preparado bajo condiciones de polimerización de olefinas representativas. Preferiblemente, el monómero de olefina es etileno o propileno y el comonomero es respectivamente una alfa-olefina(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) o alfa-olefina(C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>). Las condiciones de polimerización de olefinas son idealmente condiciones de polimerización en disolución continua, por debajo del estado estacionario, en un diluyente hidrocarbonado a 100°C, 4,5 Megapascales (MPa) de presión de etileno (o propileno) (presión de reactor), más que 92 por ciento (más preferiblemente más que 95 por ciento) de conversión de monómero de olefina, y más que 0,01 por ciento de conversión de comonomero de olefina. La selección de composiciones catalíticas, que incluyen el catalizador de la invención, que tienen la mayor diferencia en índices de incorporación de comonomero de olefina da como resultado copolímero de bloques de poli(monómero de olefina-comonomero de olefina) a partir de dos o más monómeros de olefina que tienen la mayor diferencia en propiedades de bloques o segmentos, tales como densidad.

En ciertas circunstancias el índice de incorporación de comonomero puede determinarse directamente, por ejemplo mediante el uso de técnicas espectroscópicas NMR descritas anteriormente o por espectroscopía IR. Si no pueden usarse técnicas espectroscópicas NMR o IR, entonces cualquier diferencia en incorporación de comonomero se determina indirectamente. Para polímeros formados a partir de múltiples monómeros esta determinación indirecta puede llevarse a cabo mediante diversas técnicas basadas en reactividades de monómeros.

Para copolímeros producidos por un catalizador dado, las cantidades relativas de comonomero y monómero en el copolímero y por tanto la composición del copolímero se determina por velocidades de reacción relativas de comonomero y monómero. Matemáticamente la relación molar de comonomero a monómero es dada por las ecuaciones descritas en el documento US 2007/0167578 A1, en los párrafos numerados [0081] a [0090].

Para este modelo también la composición del polímero es función solamente de relaciones de reactividad dependientes de la temperatura y la fracción molar de comonomero en el reactor. Lo mismo es cierto también cuando puede ocurrir inserción de comonomero o monómero inversa, o en el caso de la interpolimerización de más que dos monómeros.

Las relaciones de reactividad para uso en los modelos precedentes puede predecirse usando técnicas teóricas bien conocidas o derivadas empíricamente de datos de polimerización reales. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B.G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics, Third Edition, Prentice-Hall, 1999, y en Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, Chemical Engineering Science, 1972, págs. 1197-1203. Pueden usarse programas informáticos disponibles en el mercado para ayudar a derivar relaciones de reactividad a partir de datos derivados experimentalmente. Un ejemplo de tales programas informáticos es Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Ten canal Park, Cambridge, MA 02141-2201, EE.UU.

A veces es conveniente incorporar por referencia ejemplos de un catalizador de polimerización de olefinas asociado que puede usarse en realizaciones del procedimiento de la invención para polimerizar una olefina que comprende transporte de cadenas y que emplea el catalizador de la invención. Por conveniencia y consistencia, uno del catalizador de la invención y catalizador de polimerización de olefinas asociado se denominan a veces por tanto en la presente memoria usando términos genéricos tales como un “primer catalizador de polimerización de olefinas” y uno como “segundo catalizador de polimerización de olefinas” o viceversa. Esto es, en algunas realizaciones, el primer catalizador de polimerización de olefinas es el mismo que el catalizador de la invención y el segundo catalizador de polimerización de olefinas es el mismo que el catalizador de polimerización de olefinas asociado; y viceversa en otras realizaciones. Como se emplea en la presente memoria, el primer catalizador de polimerización de olefinas es caracterizable como que tiene un índice de incorporación de comonomero alto y el segundo catalizador de polimerización de olefinas es caracterizable como que tiene un índice de incorporación de comonomero que es menos que 95 por ciento del índice de incorporación de comonomero alto. Preferiblemente, el segundo catalizador de polimerización de olefinas se caracteriza como que tiene un índice de incorporación de comonomero que es menos que 90 por ciento, más preferiblemente menos que 50 por ciento, aún más preferiblemente menos que 25 por ciento, e incluso más preferiblemente menos que 10 por ciento del índice de incorporación de comonomero alto del primer catalizador de polimerización de olefinas.

Cuando se prepara el copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) según el procedimiento preferido de la tercera realización, el sistema catalítico comprende una mezcla o producto de reacción de:

(A) un primer catalizador de polimerización de olefinas, caracterizándose el primer catalizador de polimerización de olefinas como que tiene un índice de incorporación de comonomero alto;

(B) un segundo catalizador de polimerización de olefinas, caracterizándose el segundo catalizador de polimerización de olefinas como que tiene un índice de incorporación de comonomero que es menos que 90 por ciento del índice de incorporación de comonomero del primer catalizador de polimerización de olefinas; y

(C) un agente de transporte de cadenas;

comprendiendo el catalizador de la primera realización el primer o bien el segundo catalizador de polimerización de olefinas.

5 El término "catalizador", como se emplea generalmente en la presente memoria, puede hacer referencia a una forma no activada de un complejo metal-ligando (es decir, precursor) o, preferiblemente, la forma activada del mismo (p.ej., después del contacto de la forma no activada con un cocatalizador de activación para dar una mezcla catalíticamente activa o producto de los mismos). Para el catalizador de polimerización de olefinas asociado que comprende o está preparado a partir de un complejo metal-ligando no de la invención, un metal del complejo metal-ligando no de la invención puede ser un metal de uno cualquiera de los Grupos 3 a 15, preferiblemente el Grupo 4, de la Tabla Periódica de los Elementos. Son ejemplos de tipos de complejos metal-ligando no de la invención adecuados complejos de metalloceno, semi-metalloceno, de geometría restringida, y de piridilamina, poliéter u otros complejos de base poliquelante polivalentes. Tales complejos metal-ligando no de la invención se describen en WO 2008/027283 y la solicitud de patente de EE.UU. correspondiente N° 12/377.034. Otros complejos metal-ligando no de la invención adecuados son los descritos en las patentes de EE.UU. US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.470.993; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.866.704; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.015.868; US 6.034.022; US 6.103.657; US 6.150.297; US 6.268.444; US 6.320.005; US 6.515.155; US 6.555.634; US 6.696.379; US 7.163.907; y US 7.355.089, así como en las solicitudes WO 02/02577; WO 02/92610; WO 02/38628; WO 03/40195; WO 03/78480; WO 03/78483; WO 2009/012215 A2; US 2003/0004286; y US 04/0220050; US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; y US 2008/0311812 A1.

El "primer catalizador de polimerización de olefinas" se denomina de manera intercambiable en la presente memoria "Catalizador (A)". El "segundo catalizador de polimerización de olefinas" se denomina de manera intercambiable en la presente memoria "Catalizador (B)". La selección de complejos metálicos o composiciones catalíticas que tienen la mayor diferencia en índices de incorporación de comonomero da como resultado copolímeros de dos o más monómeros que tienen la mayor diferencia en propiedades de bloques o segmentos, tales como densidad.

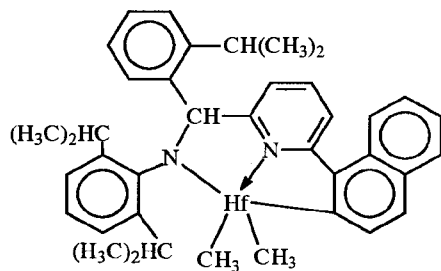
Preferiblemente, el índice de incorporación de comonomero del Catalizador (B) es menos que 50 por ciento y más preferiblemente menos que 5 por ciento del índice de incorporación de comonomero del catalizador (A). Un ejemplo de Catalizador (B) es el "catalizador de polimerización de etileno" mencionado anteriormente.

30 En algunas realizaciones, el catalizador de la primera realización comprende Catalizador (A), pero no Catalizador (B). En tales realizaciones, preferiblemente el Catalizador (B) del sistema catalítico es un Catalizador (B) descrito en los documentos US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; US 2008/0311812 A1; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215 A2.

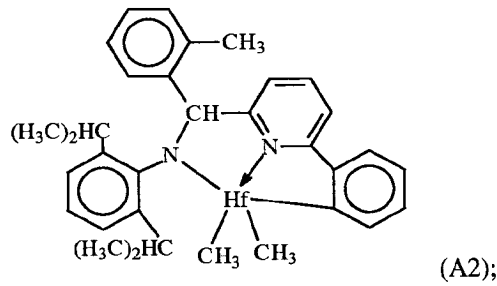
35 En algunas realizaciones, el catalizador de la primera realización comprende Catalizador (B), pero no Catalizador (A). En tales realizaciones, preferiblemente el Catalizador (A) del sistema catalítico es un Catalizador (A) descrito en los documentos US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; US 2008/0311812 A1; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215 A2.

Son Catalizadores (A) y (B) representativos de los documentos US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; US 2008/0311812 A1; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215 A2 los catalizadores de fórmulas (A1) a (A5), (B1), (B2), (C1) a (C3), y (D1).

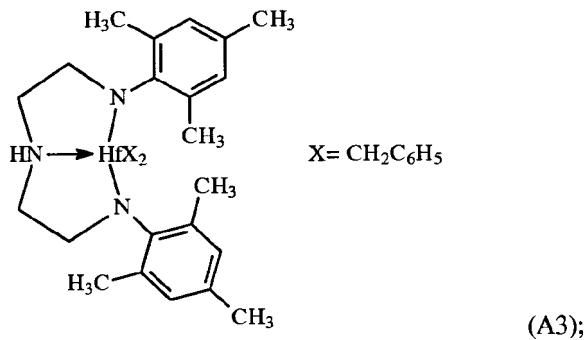
40 El Catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio dimetilo, preparado según las enseñanzas de los documentos WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003, y WO 04/24740, y que tiene la estructura:



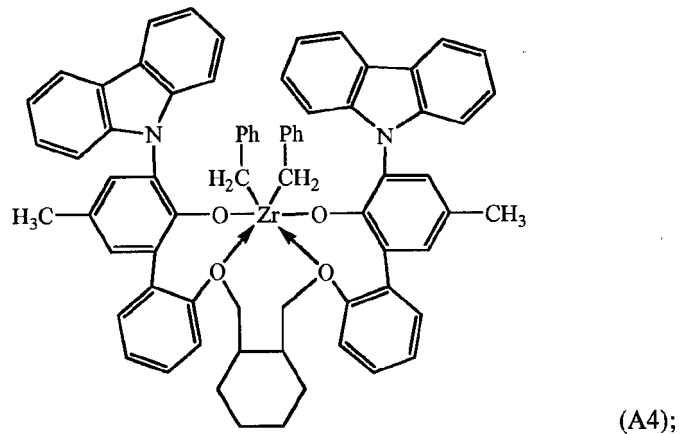
45 El Catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio dimetilo, preparado según las enseñanzas de los documentos WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003, y WO 04/24740, y que tiene la estructura:



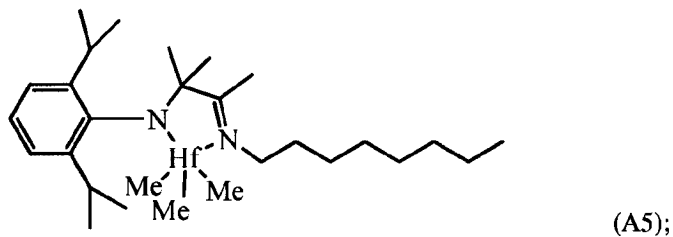
El Catalizador (A3) es bis[N,N''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio dibencilo, y que tiene la estructura:



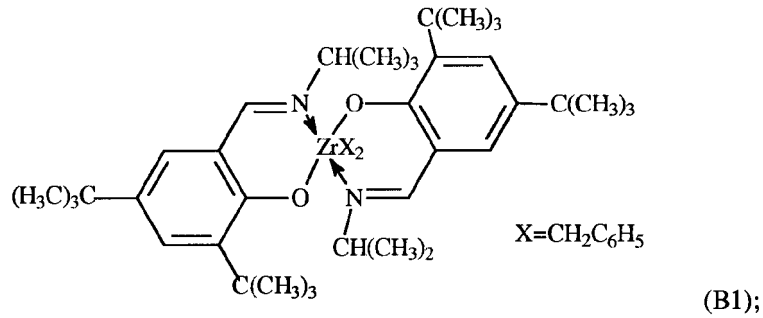
5 El Catalizador (A4) es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diilcirconio (IV) dibencilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2004/0010103, y que tiene la estructura:



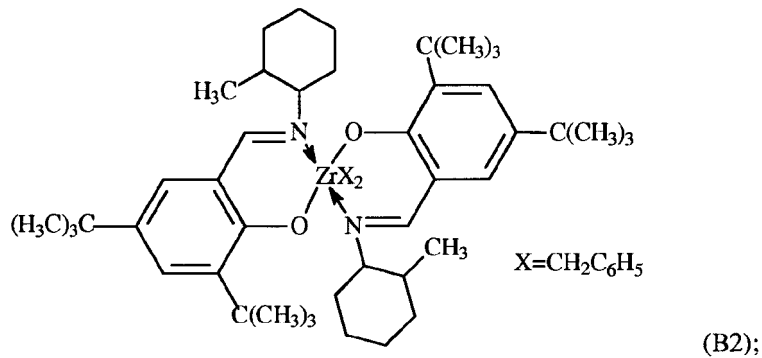
El Catalizador (A5) es [η<sup>2</sup>-2,6-diisopropil-N-(2-metil-3-(octilimino)butan-2-il)benzenamida]trimetilhafnio, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento WO 2003/051935, y que tiene la estructura:



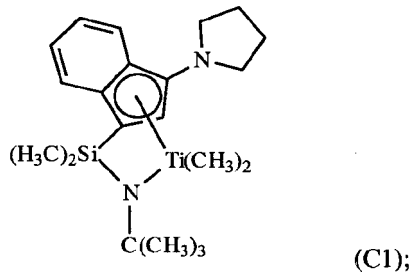
El Catalizador (B1) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo, y que tiene la estructura:



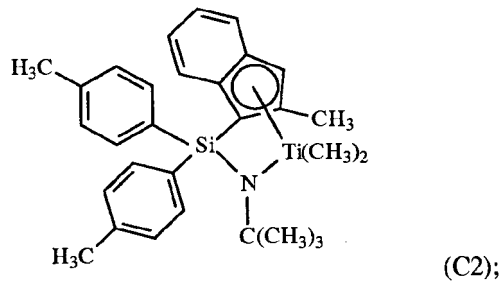
5 El Catalizador (B2) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo, y que tiene la estructura:



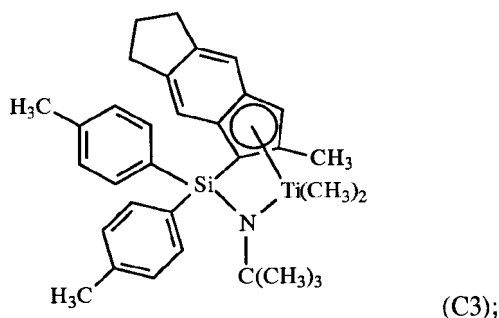
El Catalizador (C1) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las técnicas de la patente de EE.UU. 6.268.444, y que tiene la estructura:



10 El Catalizador (C2) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2003/004286, y que tiene la estructura:

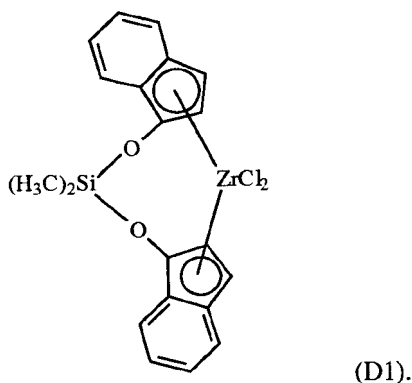


El Catalizador (C3) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2003/004286, y que tiene la estructura:



y

- 5 El Catalizador (D1) es bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)circonio dicloruro, disponible en Sigma-Aldrich, y que tiene la estructura:



10 En algunas realizaciones del procedimiento de la invención para polimerizar una olefina, los catalizadores de polimerización de olefinas asociados se hacen catalíticamente activos poniéndolos en contacto con, o haciéndolos reaccionar con, un mismo cocatalizador (denominado a veces cocatalizador de activación o co-catalizador) o usando una técnica de activación tal como las que se conocen en la técnica para uso con reacciones de polimerización de olefinas con metales (p.ej., del Grupo 4).

15 Los cocatalizadores adecuados para activar catalizadores de polimerización de olefinas asociados no de la invención incluyen alquilaluminios, preferiblemente los alquilaluminios descritos anteriormente; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (conocidos también como aluminóxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos formadores de iones no poliméricos, no coordinantes (incluyendo el uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa (explicada en más detalle en lo sucesivo). También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas precedentes. Los aluminóxanos y sus preparaciones se conocen en, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Número (USPN, por sus siglas en inglés) 6.103.657. Son ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos el metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano. Se han enseñado previamente muchos cocatalizadores y técnicas de activación con respecto a diferentes complejos metal-ligando en las siguientes USPNs: US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.696.379; y US 7.163.907. Se describen ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados en US 5.296.433. Se describen ejemplos de sales de ácidos de Bronsted para catalizadores de polimerización por adición en US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Se describen ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible, no coordinante, como cocatalizadores para catalizadores de polimerización por adición en US 5.321.106. Se describen ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores para catalizadores de polimerización por adición en US 5.350.723. Se describen ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores para catalizadores de polimerización por adición en US 5.625.087. Se describen ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano en US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte de US 6.515.155 B1 empezando en la columna 50, en la línea 39, y yendo hasta la columna 56, en la línea 55, sólo la parte de la cual se incorpora por referencia en la presente memoria.

35 Como se mencionó anteriormente, algunas realizaciones del procedimiento de la invención para polimerizar una olefina emplean además un agente de transporte de cadenas. Los términos "agente de transporte de cadenas" y

“CSA” se usan de manera intercambiable en la presente memoria y hacen referencia a un compuesto que es caracterizable como que es capaz de causar, bajo las condiciones de polimerización de olefinas, un intercambio de una cadena de polimerilo (es decir, cadena o fragmento de polímero) entre al menos dos sitios catalíticos activos de dos catalizadores de polimerización de olefinas, siendo los dos catalizadores de polimerización de olefinas el catalizador de la invención y el catalizador de polimerización de olefinas asociado tal como otro catalizador de la invención o uno de los catalizadores no de la invención descritos anteriormente. Esto es, la transferencia de un fragmento de polímero ocurre tanto hacia como desde uno o más de sitios activos de los catalizadores de polimerización de olefinas.

En contraste con un agente de transporte de cadenas, un “agente de transferencia de cadenas” causa la terminación del crecimiento de las cadenas del polímero y asciende a una transferencia en una vez de polímero desde un catalizador (p.ej., el catalizador de la invención) hacia el agente de transferencia. En algunas realizaciones del procedimiento de polimerización tales como las útiles para preparar homopolímeros de poliolefina y copolímeros de poliolefina aleatorios, el agente de transporte de cadenas es caracterizable como que es capaz de funcionar como un agente de transporte de cadenas (CSA). Esto es, el CSA es capaz de funcionar de una manera tal que hay una transferencia en una vez de un producto de homopolímero de poliolefina o copolímero de poliolefina aleatorio formado en tal procedimiento de polimerización a partir del catalizador de polimerización de olefinas (p.ej., el catalizador de la invención) hacia el CSA. En tales realizaciones, no es necesario que el CSA transporte cadenas de manera reversible, ya que tales realizaciones emplean típicamente sólo un catalizador de polimerización de olefinas, que puede tener o usar sólo un sitio catalítico activo.

En algunas realizaciones, el agente de transporte de cadenas es caracterizable como que tiene una relación de actividad de transporte de cadenas  $R_{A-B}/R_{B-A}$ . En general, para cualesquiera dos catalizadores (A) y (B), la relación de actividad de transporte de cadenas  $R_{A-B}/R_{B-A}$  se calcula dividiendo una velocidad de transferencia de cadenas desde el sitio activo del catalizador (A) hasta un sitio activo del catalizador (B) ( $R_{A-B}$ ) por una velocidad de transferencia de cadenas desde el sitio activo del catalizador (B) hasta el sitio activo del catalizador (A) ( $R_{B-A}$ ). Preferiblemente el catalizador (A) es el catalizador de la invención y el catalizador (B) es el catalizador de polimerización de olefinas asociado mencionado anteriormente. para el agente de transporte de cadenas, preferiblemente la relación de actividad de transporte de cadenas  $R_{A-B}/R_{B-A}$  es de 0,01 a 100. Preferiblemente, un intermedio formado entre el agente de transporte de cadenas y la cadena de polimerilo es suficientemente estable para que la terminación de cadenas sea relativamente rara. Un agente de transporte de cadenas que contiene (poliolefina-polirradical) es un ejemplo de dichos intermedios.

Seleccionando diferentes combinaciones de catalizadores de polimerización de olefinas que tienen diferentes velocidades de incorporación de comonomero (como se describe en la presente memoria) así como diferentes reactividades, y combinando dos o más CSAs (y preferiblemente 3 o menos CSAs), pueden prepararse diferentes productos de copolímeros multibloques de poli(monómero de olefina-comonomero de olefina) en algunas realizaciones del procedimiento de la invención para polimerizar una olefina. Tales diferentes productos pueden tener segmentos de diferentes densidades o concentraciones de comonomero, diferentes longitudes de bloques, diferentes números de tales segmentos o bloques, o una combinación de los mismos. por ejemplo, si la actividad de transporte de cadenas del agente de transporte de cadenas es baja en relación a una velocidad de propagación de cadenas de polímero de uno o más de los catalizadores de polimerización de olefinas, pueden obtenerse como productos copolímeros y mezclas de polímeros multibloques de longitud de bloques más larga. De manera inversa, si el transporte de cadenas es muy rápido en relación con la propagación de cadenas del polímero, se obtiene un producto de copolímero que tiene una estructura de cadenas más aleatoria y longitudes de bloques más cortas. En general, un agente de transporte de cadenas extremadamente rápido puede producir un copolímero multibloques que tiene propiedades de copolímero sustancialmente aleatorias. Mediante la selección apropiada tanto del (de los) catalizador(es) como el CSA, pueden obtenerse como productos copolímeros de bloques relativamente puros, copolímeros que contienen segmentos o bloques de polímero relativamente grandes, y/o mezclas de los anteriores con diversos homopolímeros y/o copolímeros de etileno o propileno.

En algunas realizaciones del procedimiento de la invención para polimerizar una olefina empleando los CSAs, los agentes de transporte de cadenas que son adecuados para uso en el mismo incluyen compuestos de metales del Grupo 1, 2, 12 o 13 o complejos que contienen al menos un grupo hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ), preferiblemente compuestos de aluminio, galio o cinc sustituidos con hidrocarbilo( $C_1-C_{12}$ ), y productos de reacción de los mismos con una fuente de protones. Son grupos hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ) preferidos los grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo( $C_1-C_8$ ) lineales o ramificados. Los agentes de transporte más preferidos para uso en la presente invención son compuestos de trialkilaluminio y dialquilcinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilcinc. Agentes de transporte adicionales adecuados incluyen el producto de reacción o mezcla formada combinando el compuesto organometálico anterior, preferiblemente un compuesto de tri(alquilo( $C_1-C_8$ )) aluminio o di(alquilo( $C_1-C_8$ ))cinc, con menos que una cantidad estequiométrica (en relación al número de grupos hidrocarbilo) de una amina primaria o secundaria, fosfina primaria o secundaria, tiol o compuesto de hidroxilo, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)silanol, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamina), difenilfosfina, 2,6-di(t-butil)-tiofenol, o 2,6-difenilfenol. Deseablemente, se usa suficiente reactivo de amina, fosfina, tiol o hidroxilo de tal modo que queda al menos un grupo hidrocarbilo por átomo metálico. Los productos de reacción principales de las combinaciones anteriores más deseados para uso en la presente invención como agentes de transporte son

di(bis(trimetilsilil)amida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de i-propilaluminio y di(piridinil-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)siloxano) de i-butilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de i-butilaluminio, di(piridina-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilcinc y (t-butóxido) de etilcinc. Se describen otros agentes de transporte de cadenas no de la invención adecuados en los documentos WO 2005/073283 A1; WO 2005/090425 A1; WO 2005/090426 A1; WO 2005/090427 A2; WO 2006/101595 A1; WO 2007/035485 A1; WO 2007/035492 A1; y WO 2007/035493 A2.

- 5 En algunas realizaciones, las condiciones de polimerización de olefinas producen independientemente un catalizador in situ que se forma a partir de la reacción del complejo metal-ligando de fórmula (I), alquilaluminio, compuesto iónico que contiene boro, y al menos otro ingrediente del procedimiento de la tercera realización. Tales otros ingredientes incluyen, pero no se limitan a, (i) monómero de olefina; (ii) otro complejo metal-ligando de fórmula (I); (iii) uno o más de Catalizador (A); (iv) uno o más de Catalizador (B); (v) agente de transporte de cadenas; (vi) un estabilizador del catalizador (si alguno); (vii) un disolvente (si alguno); y (viii) una mezcla de cualesquiera dos o más de los mismos.

La frase "condiciones de polimerización de olefinas" hace referencia independientemente a condiciones de reacción tales como disolvente(s), atmósfera(s), temperatura(s), presión(es), tiempo(s), y similares que se prefieren para dar al menos un 10%, más preferiblemente al menos 20%, y aún más preferiblemente al menos 30% de rendimiento de reacción de la poliolefina a partir del procedimiento de la tercera realización después de 15 minutos de tiempo de reacción. Preferiblemente, los procedimientos se ejecutan independientemente en una atmósfera inerte (p.ej., en un gas inerte que consiste esencialmente en, por ejemplo, gas nitrógeno, gas argón, gas helio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de los mismos). Se contemplan otras atmósferas, sin embargo, y estas incluyen olefina de sacrificio en la forma de un gas y gas hidrógeno (p.ej., como un agente de terminación de polimerización). En algunos aspectos, el procedimiento de la tercera realización se ejecuta independientemente sin ningún disolvente, es decir, es un procedimiento neto que se ejecuta en una mezcla neta de ingredientes, catalizador y monómero(s) de olefina. En otros aspectos, la mezcla neta contiene además ingredientes adicionales como se describe en la presente memoria. En aún otros aspectos, el procedimiento de la tercera realización se ejecuta con un disolvente o mezcla de dos o más disolventes, p.ej., un disolvente aprótico. Preferiblemente, el procedimiento neto o procedimiento basado en disolventes de la tercera realización se ejecuta a una temperatura de la mezcla neta o mezcla que contiene disolventes de -20°C a aproximadamente 200°C. En algunas realizaciones, la temperatura es al menos 30°C, y más preferiblemente al menos 40°C. En otras realizaciones, la temperatura es 175°C o inferior, más preferiblemente 150°C o inferior, y aún más preferiblemente 140°C o inferior. Una temperatura conveniente es aproximadamente 70°C o aproximadamente 130°C. Preferiblemente el procedimiento de la tercera realización se ejecuta independientemente bajo una presión de aproximadamente 0,9 atmósferas (atm) a aproximadamente 10 atm (es decir, de aproximadamente 91 kiloPascales (kPa) a aproximadamente 1.010 kPa). Más preferiblemente, la presión es aproximadamente 1 atm (es decir, aproximadamente 101 kPa).

Preferiblemente, las condiciones de polimerización de olefinas para preparar el copolímero de bloques de poli(etileno alfa olefina) preferido son caracterizables por una constante de velocidad de reacción  $k_{11}$  para añadir un monómero de etileno a un extremo de cadena reactivo que comprende un residuo de etileno; una constante de velocidad de reacción  $k_{12}$  para añadir un monómero de alfa-olefina a un extremo de cadena reactivo que comprende un residuo de etileno; y una relación de reactividad  $r_1$  igual a  $k_{11}$  dividido por  $k_{12}$  mayor que 10 (es decir,  $r_1 = k_{11}/k_{12} > 10$ ), preferiblemente mayor que 20, más preferiblemente mayor que 30, aún más preferiblemente mayor que 50, e incluso más preferiblemente mayor que 100. Más preferiblemente, las condiciones de polimerización de olefinas pueden caracterizarse además por una constante de velocidad de reacción  $k_{21}$  para añadir un monómero de etileno a un extremo de cadena reactivo que comprende un residuo de etileno; una constante de velocidad de reacción  $k_{22}$  para añadir un monómero de alfa-olefina a un extremo de cadena reactivo que comprende un residuo de etileno; y una relación de reactividad  $r_2$  igual a  $k_{21}$  dividido por  $k_{22}$  mayor que 1 (es decir,  $r_2 = k_{21}/k_{22} > 1$ ). Aún más preferiblemente, las condiciones de polimerización de olefinas pueden caracterizarse además por  $r_1 > r_2$ . En algunas realizaciones, el segmento duro de polietileno del copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) se caracteriza como que tiene al menos 0,1% en moles, en algunas realizaciones al menos 0,2% en moles, en algunas realizaciones al menos 0,5% en moles, y en algunas realizaciones al menos 1,0% en moles del residuo de la alfa-olefina incorporada covalentemente en el segmento duro de polietileno del copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina).

Cuando se usa para describir un grupo químico (p.ej., alquilo( $C_1$ - $C_{40}$ )), la expresión en paréntesis de la forma "( $C_x$ - $C_y$ )" significa que la versión no sustituida del grupo químico comprende de un número  $x$  de átomos de carbono a un número  $y$  de átomos de carbono, en donde cada  $x$  e  $y$  es independientemente un número entero como se describe para el grupo químico. Así, por ejemplo, un alquilo( $C_1$ - $C_{40}$ ) no sustituido contiene de 1 a 40 átomos de carbono. Cuando uno o más sustituyentes en el grupo químico contienen uno o más átomos de carbono, el grupo químico ( $C_x$ - $C_y$ ) sustituido puede comprender más que  $y$  átomos de carbono totales; es decir, el número total de átomos de carbono del grupo químico ( $C_x$ - $C_y$ ) sustituido es igual a  $y$  más la suma del número de átomos de carbono de cada uno de los sustituyentes. Se entiende que cualquier átomo de un grupo químico que no se especifique en la presente memoria es un átomo de hidrógeno.

En algunas realizaciones, cada uno de los grupos X, R<sup>1</sup>, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> del complejo metal-ligando de fórmula (I) es no sustituido, esto es, puede ser definido sin el uso de un sustituyente R<sup>S</sup>. En otras realizaciones, al menos uno de los X, R<sup>1</sup>, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> contienen independientemente uno o más de los sustituyentes R<sup>S</sup>. Preferiblemente no hay más que un total de 20 R<sup>S</sup>, más preferiblemente no más que un total de 10 R<sup>S</sup>, y aún más preferiblemente no más que un total de 5 R<sup>S</sup>, en el complejo de metal-ligando de fórmula (I). Donde el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R<sup>S</sup>, cada R<sup>S</sup> está unido independientemente a un mismo o diferente grupo químico sustituido.

En algunas realizaciones, al menos un R<sup>S</sup> es polifluoro o perfluoro. Para los fines presentes, "polifluoro" y "perfluoro" cuentan cada uno como un sustituyente R<sup>S</sup>. El término "poli", como en "polifluoro", significa que dos o más H, pero no todos los H, unidos a átomos de carbono de un grupo químico no sustituido correspondiente están reemplazados por un fluoro en el grupo químico sustituido. El término "per", como en "perfluoro", significa que cada H unido a átomos de carbono de un grupo químico no sustituido correspondiente está reemplazado por un fluoro en el grupo químico sustituido.

Como se emplea en la presente memoria, el término "hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, y el término "hidrocarbilen(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un dirradical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, en donde cada radical y dirradical hidrocarbonado es independientemente aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y dirradical hidrocarbonado es el mismo que o diferente de otro radical y dirradical hidrocarbonado, respectivamente, e independientemente es no sustituido o sustituido por uno o más R<sup>S</sup>. El término "saturado" significa que carece de enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono, y (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces dobles carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, y carbono-silicio. Donde un grupo químico saturado está sustituido por uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>, uno o más enlaces dobles y/o triples opcionalmente pueden o no estar presentes en los sustituyentes R<sup>S</sup>. El término "insaturado" significa que contiene uno o más enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono, y (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces dobles carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, y carbono-silicio, no incluyendo ninguno de tales enlaces dobles que puedan estar presentes en los sustituyentes R<sup>S</sup>, si alguno, o en anillos (hetero)aromáticos, si alguno.

Preferiblemente, un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente un alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido o sin sustituir, cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilen(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>), o arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilen(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). Más preferiblemente, cada uno de los grupos mencionados anteriormente tiene independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (p.ej., alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilen(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>), o arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-alquilen(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), aún más preferiblemente 10 átomos de carbono (p.ej., alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-alquilen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), o arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>)-alquilen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)).

El término "alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical hidrocarbonado de cadena lineal o ramificada saturado de 1 a 40 átomos de carbono que es no sustituido o sustituido por uno o más R<sup>S</sup>. Preferiblemente, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) tiene un máximo de 20 átomos de carbono, más preferiblemente 10 átomos de carbono, aún más preferiblemente 6 átomos de carbono. Son ejemplos de alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido; alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido; alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Son ejemplos de alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido, trifluorometilo, y alquilo(C<sub>45</sub>). Preferiblemente, cada alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo o 2-metiletilo.

El término "arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical hidrocarbonado aromático mono-, bi- o tricíclico no sustituido o sustituido (por uno o más R<sup>S</sup>) de 6 a 40 átomos de carbono totales, de los que al menos de 6 a 14 son átomos de carbono de anillo, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, en donde los 2 o 3 anillos están independientemente condensados o no condensados y el 1 anillo es aromático, y al menos de los 2 o 3 anillos es aromático. Preferiblemente, arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) tiene un máximo de 18 átomos de carbono, más preferiblemente 10 átomos de carbono, aún más preferiblemente 6 átomos de carbono. Son ejemplos de arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido; arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido; 2-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; 2,4-bis-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Son ejemplos de arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) sustituido; 2,4-bis[alquilo(C<sub>20</sub>)]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

El término "cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que es no sustituido o sustituido por uno o más R<sup>S</sup>. Preferiblemente, cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) tiene un máximo de 20 átomos de carbono, más preferiblemente 10 átomos de carbono, aún más preferiblemente 6 átomos de carbono. Son ejemplos de cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo y ciclodecilo. Son ejemplos de cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido, cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido, ciclopentanon-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Así, hidrocarbilen(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) significa un dirradical no sustituido o sustituido análogo de arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) o alquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), es decir, arileno(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquilen(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) y alquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>), respectivamente. Más preferiblemente, cada uno de los grupos mencionados anteriormente tiene independientemente un máximo de 20



átomos de carbono (p.ej., arileno(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), cicloalquileo(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) y alquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>), aún más preferiblemente 10 átomos de carbono (p.ej., arileno(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), cicloalquileo(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) y alquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>). En algunas realizaciones, los dirradicales están en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o espaciados por uno, dos o tres átomos de carbono intervinientes (p.ej., 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, etc. respectivos). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4-, o alfa,omega-dirradical, más preferiblemente un 1,2-dirradical.

El término "alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)" significa un dirradical de cadena lineal o ramificada saturado de 1 a 20 átomos de carbono que es no sustituido o sustituido por uno o más R<sup>S</sup>. Preferiblemente, alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), junto con los átomos de fórmula (I) mediante los que el alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) está unido, comprenden un anillo de 5 o 6 miembros. Son ejemplos de alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido, incluyendo 1,2-alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido; -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH-CH<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H)(CH<sub>3</sub>)-. Son ejemplos de alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido, -CF<sub>2</sub>-, -C(O)- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (es decir, un 1,20-eicoseno normal sustituido con dimetilo en 6,6).

El término "heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos N (cuando comprende -N=); O; S; S(O); S(O)<sub>2</sub>; Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>; P(R<sup>P</sup>); y N(R<sup>N</sup>), en donde independientemente cada R<sup>C</sup> es hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, cada R<sup>P</sup> es hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido; y cada R<sup>N</sup> es hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. El término "heterohidrocarbono(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un análogo parental de heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>). El término "heterohidrocarbilen(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>), N(R<sup>N</sup>), N, O, S, S(O) y S(O)<sub>2</sub> como se definen anteriormente. El radical heterohidrocarbonado y cada uno de los dirradicales heterohidrocarbonados están independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo. Cada radical y dirradical heterohidrocarbonado es independientemente no sustituido o sustituido (por uno o más R<sup>S</sup>), aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada heterohidrocarbono es el mismo o diferente uno de otro.

Preferiblemente, un heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente heteroalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido o no sustituido, heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)-alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), o heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). Más preferiblemente, cada uno de los grupos mencionados anteriormente tiene un máximo de 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente 10 átomos de carbono. Así, un heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) más preferido incluye independientemente heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido o sustituido, p.ej., heteroalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>), heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)-alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), o heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>). Un heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) aún más preferido incluye independientemente heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido o sustituido, p.ej., heteroalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>), heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-alquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), arilo(C<sub>6</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-heteroalquileo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>). Preferiblemente, cualquier heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) es independientemente heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>) no sustituido o sustituido.

Los grupos heteroalquilo y heteroalquileo mencionados anteriormente son radicales o dirradicales de cadena lineal o ramificada saturados, respectivamente, que contienen (C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>) átomos de carbono y uno o más de los heteroátomos Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>), N(R<sup>N</sup>), N, O, S, S(O) y S(O)<sub>2</sub> definidos anteriormente, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileo son independientemente no sustituidos o sustituidos por uno o más R<sup>S</sup>.

Son ejemplos de heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, heterocicloalquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofurán-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tia-ciclononilo, y 2-aza-ciclododecilo.

Son ejemplos de heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, heteroarilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido, pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; tetrazol-5-ilo; piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; pirazin-2-ilo; indol-1-ilo; bencimidazol-1-ilo; quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo.

El término "halo" significa radical fluoro (F), cloro (Cl), bromo (Br) o yodo (I). Preferiblemente, halo es fluoro o cloro, más preferiblemente fluoro. El término "haluro" significa anión fluoruro (F<sup>-</sup>), cloruro (Cl<sup>-</sup>), bromuro (Br<sup>-</sup>) o yoduro (I<sup>-</sup>).

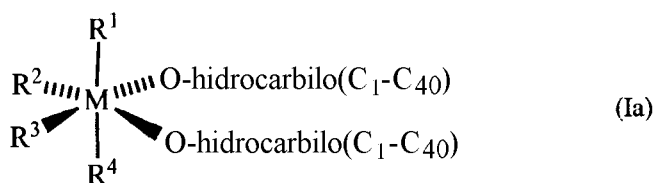
Preferiblemente, no hay enlaces O-O, S-S o O-S, distintos a enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)<sub>2</sub>, en el complejo metálico de fórmula (I).

Preferiblemente, cada hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido excluye y es diferente a heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido o sustituido (es decir, cada hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido es como se definió en la primera realización, en donde el hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido no es un heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido o sustituido); preferiblemente, cada hidrocarbilen(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido excluye y es diferente a heterohidrocarbilen(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no

sustituido o sustituido; y más preferiblemente una combinación de los mismos.

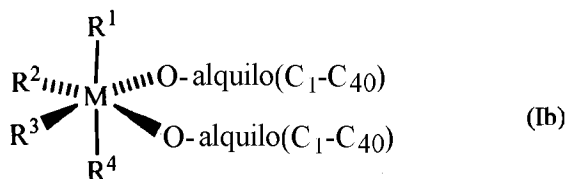
- 5 En algunas realizaciones donde cualesquiera dos o más de los ligandos neutros y aniónicos  $R^1$  a  $R^4$  comprenden independientemente un grupo que tiene  $R^K$  o  $R^K$  y  $R^L$ , cualquier  $R^K$  y  $R^L$ , o cualesquiera dos  $R^K$  de un mismo o diferente ligando puede unirse como se describió anteriormente para formar el hidrocarbilo( $C_2-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ). Donde  $R^K$  y  $R^L$ , o cualesquiera dos  $R^K$  de ligandos diferentes están así unidos, en algunas realizaciones el hidrocarbilo( $C_2-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ) enlaza covalentemente dos ligandos neutros entre sí, dos ligandos aniónicos entre sí, uno de los ligandos neutros y uno de los ligandos aniónicos entre sí, o una combinación de los mismos.

- 10 En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) mencionado anteriormente que se emplea en la preparación del catalizador de la primera realización es el complejo metal-ligando de fórmula (I) en donde al menos uno de  $X^1$  y  $X^2$  es O. En algunas realizaciones, cada uno de  $X^1$  y  $X^2$  es O. Esto es, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de fórmula (Ia):



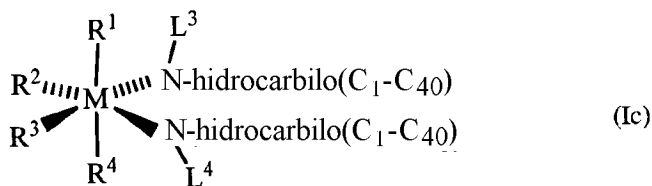
en donde  $R^1$  a  $R^4$  son como se definieron anteriormente para la fórmula (I) en la primera realización.

- 15 En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) mencionado anteriormente que se emplea en la preparación del catalizador de la primera realización es el complejo metal-ligando de fórmula (I) en donde cada uno de  $X^1$  y  $X^2$  es O y cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente alquilo( $C_1-C_{40}$ ). Esto es, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de fórmula (Ib):



- 20 en donde  $R^1$  a  $R^4$  son como se definieron anteriormente para la fórmula (I) en la primera realización.

- 25 En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) mencionado anteriormente que se emplea en la preparación del catalizador de la primera realización es el complejo metal-ligando de fórmula (I) en donde  $X^1$  es  $N(L^3)$ ,  $L^1$  es alquilo( $C_1-C_{40}$ ), y  $X^2$  y  $L^2$  son como se definieron para la primera realización. En algunas realizaciones,  $X^1$  es  $N(L^3)$  y  $X^2$  es  $N(L^4)$  y cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ). Esto es, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de fórmula (Ic):



en donde  $R^1$  a  $R^4$ ,  $X^2$ ,  $L^3$  y  $L^4$  son como se definieron anteriormente en la primera realización.

En realizaciones que emplean el complejo metal-ligando de fórmula (I) o (Ic), preferiblemente cada uno de  $L^3$  y  $L^4$  es independientemente alquilo( $C_1-C_{40}$ ). En algunas realizaciones, cada  $L^3$  y  $L^4$  es independientemente alquilo( $C_1-C_4$ ).

- 30 En algunas realizaciones que emplean el complejo metal-ligando de fórmula (I) o (Ic),  $L^3$  se une con  $L^1$  para formar un alquileno( $C_2-C_{40}$ ) y  $L^4$  es alquilo( $C_1-C_{40}$ ).

En algunas realizaciones que emplean el complejo metal-ligando de fórmula (I) o (Ic),  $L^3$  se une con  $L^1$  para formar un alquileno( $C_2-C_{40}$ ) y  $L^4$  se une con  $L^2$  para formar un alquileno( $C_2-C_{40}$ ).

- 35 Cuando  $L^3$  se une con  $L^1$  para formar un alquileno( $C_2-C_{40}$ ) o independientemente tanto  $L^3$  se une con  $L^1$  para formar un alquileno( $C_2-C_{40}$ ) como  $L^4$  se une con  $L^2$  para formar un alquileno( $C_2-C_{40}$ ), un ejemplo del alquileno( $C_2-C_{40}$ ) es butan-1,4-diilo, y el butan-1,4-diilo junto con el átomo de nitrógeno de  $X^1$  o  $X^2$  al que está unido es, por ejemplo, el anión pirrolidin-1.

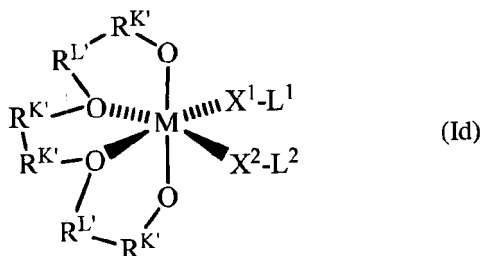
En algunas realizaciones que emplean el complejo metal-ligando de fórmula (I) o (Ic),  $L^3$  se une con  $L^4$  para formar un alquileno( $C_2-C_{40}$ ). Cuando  $L^3$  se une con  $L^4$  para formar un alquileno( $C_2-C_{40}$ ), un ejemplo del alquileno( $C_2-C_{40}$ ) es propan-1,3-diilo, y el propan-1,3-diilo junto con los átomos de nitrógeno de  $X^1$  y  $X^2$  es el dianión propano-1,3-diamin- $N,N'$ .

- 5 En algunas realizaciones que emplean el complejo metal-ligando de fórmula (I) o (Ic),  $L^3$  se une con  $L^1$  y  $L^4$  para formar un trirradical análogo de alquileno( $C_2-C_{40}$ ). Un ejemplo del trirradical análogo de alquileno( $C_2-C_{40}$ ) es heptan-1,4,5-triilo, y el heptan-1,4,5-triilo junto con el nitrógeno de  $X^1$  es el dianión 3-propil-pirrolidin-1,1'.

- En algunas realizaciones que emplean el complejo metal-ligando de fórmula (I) o (Ic),  $L^3$  se une con  $L^1$ ; y  $L^4$  se une con  $L^2$ ; y  $L^4$  se une también con  $L^3$  para formar un tetraradical análogo de alquileno( $C_2-C_{40}$ ). Un ejemplo del tetraradical análogo de alquileno( $C_2-C_{40}$ ) es nonan-1,4,6,9-tetrailo, y el nonan-1,4,6,9-tetrailo unido con los átomos de nitrógeno de  $X^1$  y  $X^2$  es el dianión dipirrolidin-2-ilmetan-1,1'.
- 10

- En el complejo metal-ligando de fórmula (I), (Ia), (Ib) o (Ic), preferiblemente dos de  $R^1$  a  $R^4$  es independientemente  $R^KOR^L$  y los otros dos de  $R^1$  a  $R^4$  es independientemente  $R^KO^-$ . En algunas realizaciones, cada  $R^KO^-$  es independientemente hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ) $O^-$  o, más preferiblemente, arilo( $C_6-C_{40}$ ) $O^-$ . En algunas realizaciones, cada uno de  $R^K$  y  $R^L$  es independientemente hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ). En algunas realizaciones, cualquier  $R^K$  y un  $R^L$  de un mismo  $R^KOR^L$  se unen para formar un hidrocarbilenos( $C_2-C_{40}$ ) y cada uno del otro de  $R^K$  y  $R^L$  es independientemente el hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ). En algunas realizaciones, cualquier  $R^K$  del  $R^KO^-$  y cualquier  $R^L$  del  $R^KOR^L$  se unen para formar un hidrocarbilenos( $C_2-C_{40}$ ) y cada uno de cualquier otro de  $R^K$  y  $R^L$  es independientemente el hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ). En algunas realizaciones, cualquier  $R^K$  del  $R^KO^-$  y cualquier  $R^L$  del  $R^KOR^L$  se unen para formar un hidrocarbilenos( $C_2-C_{40}$ ) y otro  $R^K$  de otro del  $R^KO^-$  y otro  $R^L$  de otro del  $R^KOR^L$  se unen independientemente para formar otro hidrocarbilenos( $C_2-C_{40}$ ). Preferiblemente, cada hidrocarbilo( $C_1-C_{40}$ ) es independientemente alquilo( $C_1-C_{40}$ ) o arilo ( $C_6-C_{40}$ ).
- 15
- 20

- En algunas realizaciones, dos de  $R^1$  a  $R^4$  es independientemente  $R^KOR^L$  y los otros dos de  $R^1$  a  $R^4$  es independientemente  $R^KO^-$ , y al menos dos  $R^K$ , un  $R^K$  y un  $R^L$ , o tanto dos  $R^K$  como un  $R^K$  y un  $R^L$  se unen independientemente con los átomos de oxígeno a los que están unidos para dar el complejo metal-ligando de fórmula (I) que contiene un ligando tetradentado. Más preferiblemente, dos  $R^K$ , un  $R^K$  y un  $R^L$ , y otro  $R^K$  y  $R^L$  se unen independientemente con los átomos de oxígeno a los que están unidos para dar el complejo metal-ligando de fórmula (I) que es un complejo metal-ligando de fórmula (Id):
- 25

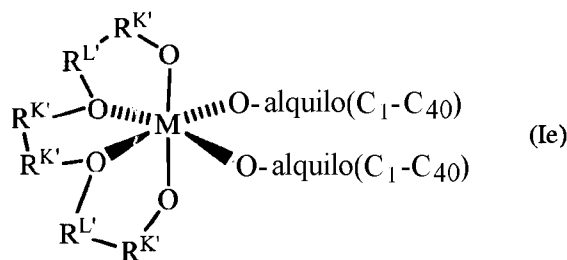


- 30 en donde cada  $R^K-R^L$  y el  $R^K-R^K'$  es independientemente un hidrocarbilenos( $C_2-C_{40}$ ) y  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$  y  $L^2$  son como se definieron para la fórmula (I). Preferiblemente, cada  $R^K-R^L$  es independientemente arileno( $C_6-C_{40}$ ) y el  $R^K-R^K'$  es alquileno( $C_2-C_{40}$ ). Más preferiblemente, cada  $R^K-R^L$  es independientemente arileno( $C_{12}-C_{18}$ ) y el  $R^K-R^K'$  es alquileno( $C_2-C_{10}$ ). Aún más preferiblemente, el  $R^K-R^K'$  es alquileno( $C_2-C_6$ ) y cada  $R^K-R^L$  es independientemente un arileno( $C_{18}$ ). Preferiblemente, cada arileno( $C_{18}$ ) es un arileno( $C_{18}$ ) mono( $R^S$ )- o, más preferiblemente, poli( $R^S$ )-sustituido, siendo el  $R^S$  como se definió para la fórmula (I) en la primera realización. El término "poli( $R^S$ )" significa que dos o más H, pero no todos los H, unidos a átomos de carbono de un grupo no sustituido correspondiente (p.ej., en el presente caso un arileno( $C_{18}$ ) no sustituido) están independientemente reemplazados por un sustituyente  $R^S$  en el arileno( $C_{18}$ ) poli( $R^S$ )-sustituido. Preferiblemente cada  $R^S$  del arileno( $C_{18}$ ) mono( $R^S$ )- o poli( $R^S$ )-sustituido es independientemente un alquilo( $C_1-C_{18}$ ) no sustituido, más preferiblemente un alquilo( $C_1-C_{10}$ ) no sustituido, y aún más preferiblemente un alquilo( $C_1-C_6$ ) no sustituido. Un ejemplo del arileno( $C_{18}$ ) no sustituido es 1,3-difenilbenceno-2,2'-diilo.
- 35
- 40

- En algunas realizaciones que emplean el complejo metal-ligando de fórmula (I), (Ia); (Ib), (Ic) o (Id), al menos uno y más preferiblemente cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente alquilo( $C_1-C_4$ ). En algunas realizaciones, al menos uno más preferiblemente cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente alquilo( $C_5-C_{10}$ ). En algunas realizaciones, al menos uno y más preferiblemente cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente alquilo( $C_{11}-C_{20}$ ). En algunas realizaciones, al menos uno y más preferiblemente cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente alquilo( $C_{21}-C_{40}$ ).
- 45

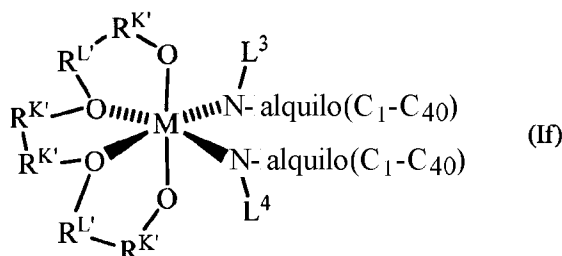
El documento US 2004/0010103 enseña de manera general otros ligandos tetradentados adecuados útiles en la preparación del complejo metal-ligando de fórmula (Id) y métodos para preparar el mismo.

En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) mencionado anteriormente que se emplea en la preparación del catalizador de la primera realización es un complejo metal-ligando de fórmula (Ie):



- 5 en donde  $R^K-R^L$  y  $R^K-R^K$  son como se definieron para la fórmula (Id). Preferiblemente en la fórmula (Ie), cada alquilo( $C_2-C_{40}$ ) para  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente alquilo( $C_1-C_{20}$ ).

En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) mencionado anteriormente que se emplea en la preparación del catalizador de la primera realización es un complejo metal-ligando de fórmula (If):



en donde  $R^K-R^L$  y  $R^K-R^K$  son como se definieron para la fórmula (Id).

- 10 En el complejo metal-ligando de fórmula (Id), (Ie) o (If), más preferiblemente, cada  $R^K-R^L$  es independientemente arileno( $C_6-C_{40}$ ) y el  $R^K-R^K$  es alquileno( $C_2-C_{40}$ ), siendo independientemente el arileno( $C_6-C_{40}$ ) y el alquileno( $C_2-C_{40}$ ) no sustituidos o sustituidos con de 1 a 5 de los sustituyentes  $R^S$ . Aún más preferiblemente, cada arileno( $C_6-C_{40}$ ) es independientemente un arileno( $C_{12}-C_{18}$ ) y el  $R^K-R^K$  es alquileno( $C_2-C_6$ ). Incluso más preferiblemente, cada arileno( $C_{12}-C_{18}$ ) es independientemente un arileno( $C_{13}$ ) sustituido con de 3 a 5 sustituyentes  $R^S$ , siendo independientemente cada  $RS$  un alquilo( $C_1-C_4$ ); y el  $R^K-R^K$  es un alquileno( $C_2-C_6$ ) no sustituido.
- 15

Es más preferido el complejo metal-ligando de fórmula (I) empleado en uno cualquiera de los Ejemplos descritos más adelante.

- 20 En el complejo metal-ligando de fórmula (I), el  $R^KOR^L$  o  $-R^KOR^L-$  son ejemplos del ligando neutro. El término "ligando neutro" significa un compuesto que comprende una funcionalidad base de Lewis, estando la funcionalidad base de Lewis unida a M por un enlace dativo. El término "enlace dativo" se conoce también como valencia coordinada o enlace coordinado.

- 25 Preferiblemente, el complejo metal-ligando de fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie) o (If), y más preferiblemente el complejo metal-ligando de fórmula (Ib), y aún más preferiblemente el complejo metal-ligando de fórmula (Ie) en donde cada alquilo( $C_2-C_{40}$ ) para  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente alquilo( $C_1-C_{20}$ ) se caracteriza como que tiene una solubilidad en isopar E de al menos 50% más alta, y más preferiblemente al menos 100% más alta que la solubilidad en isopar E de un complejo metal-ligando de fórmula (I) no de la invención correspondiente en donde cada uno de  $X^1-L^1$  y  $X^2-L^2$  es metilo en lugar de cómo se definió en la primera realización.

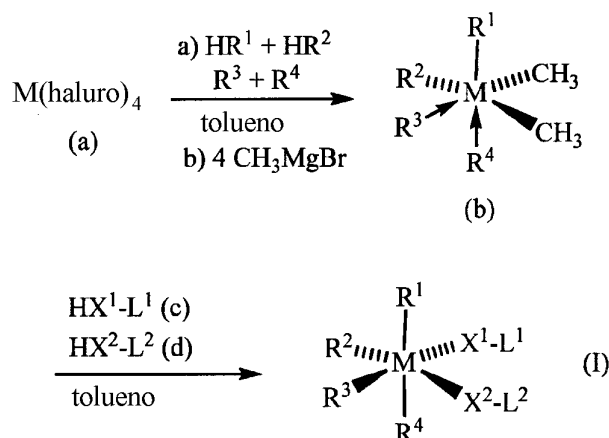
- 30 Preferiblemente, el catalizador de la invención de la primera realización que comprende o se prepara a partir del complejo metal-ligando de fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie) o (If), y más preferiblemente el complejo metal-ligando de fórmula (Ia), se caracteriza como que tiene una eficacia catalítica mayor que 5.000.000, más preferiblemente mayor que 9.000.000, y aún más preferiblemente mayor que 13.000.000, en donde la eficacia catalítica se calcula dividiendo el número de gramos de poliolefina (p.ej., polietileno) preparados por el procedimiento de la tercera realización por el número de gramos del metal (es decir, M, que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I)) empleado en el mismo.

- 35 Preferiblemente, el complejo metal-ligando de fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), y más preferiblemente el complejo metal-ligando de fórmula (Ie) en donde cada alquilo( $C_2-C_{40}$ ) para  $L^1$  y  $L^2$  es independientemente alquilo( $C_1-C_{20}$ ) se caracteriza como que tiene tanto la solubilidad más alta como la eficacia catalítica más alta mencionadas anteriormente.

Se muestran procedimientos ilustrativos para preparar complejos metal-ligando de fórmula (I) en los Esquemas 1 y 2

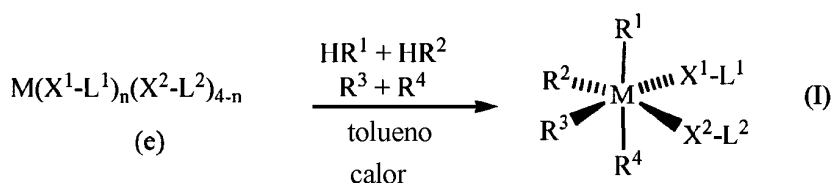
que siguen.

Esquema 1.



5 El Esquema 1 ilustra una preparación preferida del complejo metal-ligando de fórmula (I) en donde M, R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son como se definieron anteriormente para la primera realización. En el Esquema 1, la preparación comienza con la reacción de un tetrahaluro metálico de fórmula (a) (p.ej., HfCl<sub>4</sub>) con 1 equivalente molar de cada uno de HR<sup>1</sup> y HR<sup>2</sup>, los ácidos conjugados de los ligandos aniónicos -R<sup>1</sup> y -R<sup>2</sup>, y con 1 equivalente molar de cada uno de los ligandos neutros R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, seguido de la reacción de la mezcla resultante (es decir, después de la etapa (a)) con 4 equivalentes molares de bromuro de metilmagnesio para dar el complejo dimetilmetálico de fórmula (b). La reacción del complejo dimetilmetálico de fórmula (b) con fuentes HX<sup>1</sup>-L<sup>1</sup> de fórmula (c) y HX<sup>2</sup>-L<sup>2</sup> de fórmula (d) respectivamente de los ligandos X<sup>1</sup>-L<sup>1</sup> y X<sup>2</sup>-L<sup>2</sup> da el complejo metal-ligando de fórmula (I) descrito en la primera realización. Las condiciones de reacción para cada reacción mostrada en el Esquema 1 son independientemente las mismas o diferentes, y preferiblemente son independientemente en un disolvente aprótico tal como, por ejemplo, tolueno (o benceno, xilenos, u otro disolvente no base de Lewis aprótico) en una atmósfera de gas inerte (p.ej., gas nitrógeno, argón o helio) a una temperatura de -30 grados Celsius (°C) a 100°C, preferiblemente aproximadamente 25°C, seguido de usar el producto de reacción resultante directamente en la siguiente etapa o aislamiento, si se desea, del producto de reacción resultante de la mezcla de reacción resultante en una atmósfera de gas inerte.

Esquema 2.



20 El Esquema 2 ilustra otra preparación preferida del complejo metal-ligando de fórmula (I) en donde M, R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son como se definieron anteriormente para la primera realización y n es un número entero de 0 a 4. En el Esquema 2, la preparación comienza con un complejo metálico de fórmula (e) que tiene de 1 a 3 ligandos -X<sup>1</sup>-L<sup>1</sup> y, respectivamente, de 3 a 1 ligandos -X<sup>2</sup>-L<sup>2</sup>, donde X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son como se definieron anteriormente para la primera realización, y más preferiblemente X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son los mismos y L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son los mismos. El complejo metálico de fórmula (e) se hace reaccionar con 1 equivalente molar de cada uno de HR<sup>1</sup> y HR<sup>2</sup>, los ácidos conjugados de los ligandos aniónicos -R<sup>1</sup> y -R<sup>2</sup>, y con 1 equivalente molar de cada uno de los ligandos neutros R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> para dar el complejo metal-ligando de fórmula (I) en donde M, R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son como se definieron anteriormente para la primera realización, y más preferiblemente X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son los mismos y L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son los mismos. Las condiciones de reacción para la preparación del Esquema 2 son independientemente como se describieron anteriormente para el Esquema 1.

35 El catalizador de la primera realización puede prepararse a partir del complejo metal-ligando de fórmula (I), alquilaluminio, y compuesto iónico que contiene boro según el procedimiento de la segunda realización. El procedimiento de la segunda realización se lleva a cabo bajo condiciones de preparación de catalizador útiles para el procedimiento de la segunda realización. La frase "condiciones de preparación de catalizador" hace referencia independientemente a condiciones de reacción tales como disolvente(s), atmósfera(s), temperatura(s), presión(es), tiempo(s) y similares que se prefieren para dar el catalizador de la invención a partir del procedimiento de la segunda realización. Preferiblemente, el procedimiento de la segunda realización se ejecuta independientemente en una atmósfera inerte (p.ej., en un gas inerte que consiste esencialmente en, por ejemplo, gas nitrógeno, gas argón, gas helio, o una mezcla de cualesquiera dos de los mismos). Preferiblemente, el procedimiento de la segunda

realización se ejecuta con un disolvente aprótico o mezcla de dos o más disolventes apróticos, p.ej., tolueno. Preferiblemente, el procedimiento de la segunda realización se ejecuta como una mezcla de reacción que comprende ingredientes de reacción mencionados en la segunda realización (es decir, el complejo metal-ligando de fórmula (I), alquilaluminio, y compuesto iónico que contiene boro); y el disolvente aprótico. La mezcla de reacción puede comprender ingredientes adicionales. Preferiblemente, el procedimiento de la segunda realización se ejecuta a una temperatura de la mezcla de reacción de -20°C a aproximadamente 200°C. En algunas realizaciones, la temperatura es al menos 0°C, y más preferiblemente al menos 20°C. En otras realizaciones, la temperatura es 100°C o inferior, más preferiblemente 50°C o inferior, y aún más preferiblemente 40°C o inferior. Una temperatura conveniente es aproximadamente la temperatura ambiente, es decir, de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C. Preferiblemente el procedimiento de la segunda realización se ejecuta independientemente a presión ambiente, es decir, a aproximadamente 1 atm (p.ej., de aproximadamente 95 kPa a aproximadamente 107 kPa, tal como 101 kPa).

## Materiales y métodos

### Consideraciones generales

Todos los disolventes y reactivos se obtienen de fuentes comerciales y se usan como se reciben a menos que se indique lo contrario. Se purifica el disolvente de hexanos a través de una columna de alúmina activada seguido de una columna de óxido de cobre Q5 en alúmina (Cu-0226 S se obtiene de Engelhard, filial de BASF Corporation). Se purifica el tetrahidrofurano (THF) y el éter dietílico a través de columnas de alúmina activada. Se sintetizan y almacenan todos los complejos metálicos en una caja de guantes de atmósfera inerte Vacuum Atmospheres en una atmósfera de nitrógeno seco. Se registran los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) en un espectrómetro Varian INOVA a 300 megahercios (MHz). Se reportan los desplazamientos químicos en partes por millón ( $\delta$ ) frente a tetrametilsilano y se referencian a protones residuales en un disolvente deuterado.

Se determina el tanto por ciento de incorporación de 1-octeno y la densidad del polímero por Espectroscopía Infrarroja (IR): se depositan 140 microlitros ( $\mu$ l) de cada disolución de polímero en una oblea de sílice, se calienta a 140°C hasta que el 1,2,4-triclorobenceno (TCB) se evapora, y se analiza usando un programa informático Nicolet Nexus 670 FT-IR con versión 7.1 equipado con un automuestreador AutoPro.

### Cromatografía de permeación sobre gel (GPC):

Se determina el peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) y el índice de polidispersidad: Se determina  $M_w$  y la relación de  $M_w/M_n$  (índice de polidispersidad o PDI) usando un cromatógrafo de permeación sobre gel a alta temperatura Polymer Labs™ 210. Se preparan muestras usando 13 mg de polímero de polietileno que se diluye con 16 ml de 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con hidroxitolueno butilado (BHT)), se calienta y se agita a 160°C durante 2 horas.

Se determinan las temperaturas de fusión y cristalización y el calor de fusión por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC; DSC 2910, TA Instruments, Inc.): Primero se calientan las muestras desde la temperatura ambiente hasta 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Después de ser mantenidas a esta temperatura durante 2 a 4 minutos, se enfrían las muestras hasta -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C por minuto; se mantiene la muestra a la temperatura fría durante 2 a 4 minutos, y después se calienta la muestra hasta 160°C.

Se analizan los grupos terminales por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H-NMR}$ ) usando un instrumento NMR Varian 600 MHz y tetracloroetano deuterado.

Abreviaturas (significados): °C (grados Celsius); Ac (acetilo); Bn (bencilo); n-Bu (butilo normal); t-Bu (butilo terciario, conocido también como 1,1-dimetiletilo); DME (1,2-dimetoxietano); Et (etilo); g (gramo(s)); Hz (Hercios); i-Pr (isopropilo); kPa (kilopascales); Me (metilo);  $\mu$ l (microlitro(s));  $\mu$ mol (micromol(es)); ml (mililitro(s)); mmol (milimol(es)); MHz (Megahercios); Pd/C (paladio sobre carbón); Ph (fenilo); PPTs (para-toluensulfonato de piridinio); psi (libras por pulgada cuadrada); r.t. (temperatura ambiente); THF (tetrahidrofurano); THP (tetrahidropirano); Ts (para-toluensulfonilo); % p (tanto por ciento en peso).

Procedimiento General 1: copolimerización de etileno y una alfa-olefina (p.ej., 1-octeno) para dar un copolímero de poli(etileno 1-octeno)

Se usa un reactor Parr de 2 litros en las polimerizaciones. El reactor tiene una bobina de enfriamiento interno (para, p.ej., hacer circular un glicol enfriado) y una parte inferior dotada de una válvula de descarga. Se calienta el reactor con un manto calefactor eléctrico. Se controla el calentamiento y enfriamiento del reactor con un ordenador de procesos Camille TG. Se hacen pasar todas las alimentaciones a través de las columnas de alúmina y el catalizador Q-5™ (disponible en Englehardt Chemicals Inc.) antes de su introducción en el reactor. Se manejan las disoluciones de complejos metal-ligando (MLCs) y cocatalizadores de activación (p.ej., alquilaluminio y compuesto iónico que contiene boro) en una atmósfera inerte (p.ej., gas nitrógeno) en una caja de guantes.

Se carga un reactor de 2 litros agitado con aproximadamente 663 g de disolvente de alcanos mixtos (Isopar E) y 125 g de comonomero de 1-octeno. Se añade gas hidrógeno (310,3 kPa (45 psi)) como agente de control del peso

molecular por expansión de presión diferencial desde un tanque de adición de 75 ml a 2.070 kiloPascuales (kPa) (300 psi). Se calienta el contenido del reactor resultante hasta una temperatura de ajuste de 160°C (pueden usarse otras temperaturas de ajuste) y se satura con etileno a 3,4 MPa (460 psig a 470 psig). Mientras tanto, en una caja de guantes, se mezclan el complejo metal-ligando y cocatalizador(es) en una cantidad apropiada de tolueno para dar una disolución de catalizador que tiene una concentración deseada (molaridad). Cuando se emplean los cocatalizadores de alquilaluminio y compuesto iónico que contiene boro, primero se mezcla el complejo metal-ligando y el alquilaluminio en tolueno a una temperatura de 20°C a 100°C (p.ej., 70°C) para dar una disolución penúltima, se espera durante un periodo de tiempo de contacto (p.ej., 10 minutos a 60 minutos), y después se añade el compuesto iónico que contiene boro a la disolución penúltima para dar la disolución de catalizador. Se transfiere la disolución de catalizador a un tanque de adición de catalizador, y después se inyecta en el reactor para dar una mezcla de reacción. Se observa la temperatura de la mezcla de reacción para exotermo y presión decreciente. Se mantienen las condiciones de polimerización (p.ej., presión y temperatura) durante 15 minutos con etileno añadido bajo demanda. Se retira continuamente calor de la mezcla de reacción mediante la bobina de enfriamiento interno. Se retira la disolución resultante del reactor, se inactiva la reacción añadiendo alcohol isopropílico al reactor, y se estabiliza la reacción inactivada resultante descargando el contenido del reactor a través de la válvula de descarga hacia un recipiente que tiene 10 ml de una disolución en tolueno que contiene aproximadamente 67 mg de un antioxidante de fenol impedido (IRGANOX™ 1010 de Ciba Geigy Corporation) y 133 mg de un estabilizante de fósforo (IRGAFOS™ 168 de Ciba Geigy Corporation). Se vierte la mezcla inactivada y estabilizada resultante en bandejas pesadas previamente y se seca el material recogido durante aproximadamente 12 horas en una estufa de vacío con aumento escalonado de temperatura con un punto de ajuste final de 140°C a 145°C para dar el poli(etileno 1-octeno).

Entre las ejecuciones de polimerización se realiza un ciclo de lavado en el que se añaden al reactor 850 g de alcanos mixtos (Isopar E) y se calienta el reactor hasta 150°C. Se vacía el disolvente calentado del reactor inmediatamente antes de empezar una nueva ejecución de polimerización.

Las temperaturas de fusión y cristalización de los polímeros (P1) a (PX) se miden por DSC (DSC 2910, TA Instruments, Inc.). Primero se calientan las muestras de (P1) a (PX) desde la temperatura ambiente hasta 210°C a 10°C por minuto. Después de ser mantenidas a esta temperatura durante 4 minutos, las muestras se enfrían hasta -40°C a 10°C por minuto y después se calientan hasta 215°C a 10°C por minuto después de ser mantenidas a -40°C durante 4 minutos.

Los pesos moleculares de los polímeros (P1) a (PX) se miden en un Cromatógrafo de Permeación sobre Gel de Alto Rendimiento SYMYX™ (SHT-GPC) de Symyx Technologies, Inc., o bien un Cromatógrafo de Permeación sobre Gel Viscotek HT-350 (V-GPC). El SHT-GPC utilizó dos columnas Polymer Labs Plgel 10µm MIXED-B (300x10mm) a un caudal de 2,5 ml/minuto en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C. El V-GPC está equipado con un detector de dispersión de luz de ángulo bajo/ángulo derecho, un viscosímetro en línea de 4 capilares y un detector de índices de refracción. Los análisis por V-GPC utilizaron tres columnas Polymer Labs Plgel 10µm MIXED-B (300mmx7,5mm) a un caudal de 1,0 ml/minuto en 1,2,4-triclorobenceno a 145°C o bien 160°C.

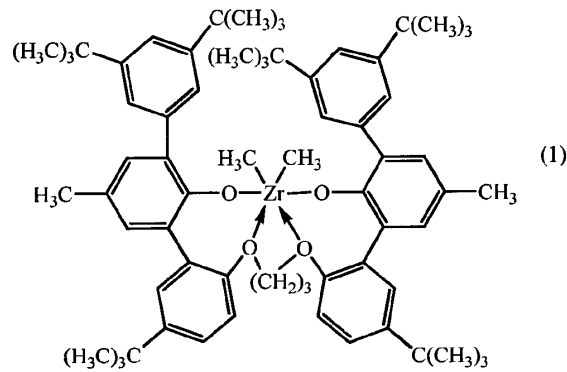
Preparación de muestras para SHT-GPC: En un bloque de muestras, la muestra del polímero se pesa en tubos de muestra de vidrio (Symyx Technologies) y se diluye hasta 30 mg/ml en 1,2,4-triclorobenceno (1,2,4-TCB). Se pone una barra de agitación de vidrio en cada tubo y el bloque de muestra se transfiere a un agitador calentado (160°C, 220 RPM) durante 1 hora. Se hace una inspección visual de la viscosidad de la disolución/muestra, y se añade disolvente (1,2,4-TCB) a las que no se han disuelto totalmente, o que son demasiado espesas para la SHT-GPC. El bloque de muestras se devuelve al agitador durante 15 minutos, y después se transfiere a la plataforma de muestras de la SHT-GPC, que se calienta a 140°C. Las muestras se diluyen transfiriendo una pequeña alícuota de la disolución de 30 mg/ml a un segundo tubo y añadiendo disolvente (1,2,4-TCB) hasta alcanzar la concentración deseada de 1 mg/ml, de lo cual se inyectan después 500 µl en la GPC.

Preparación de muestras para V-GPC: Se pesa el polímero en viales de ensayo de vidrio usando el programa de Preparación de Muestras Semi-Automatizado (SASP) suministrado por Viscotek, Inc. Una vez pesado, se añade 1,2,4-triclorobenceno a cada muestra mediante una bomba de jeringa controlada por ordenador unida por interfaz con el programa SASP para dar 1,00 mg/ml de concentración. Se pone una barra de agitación revestida con Teflón en cada uno de los tubos y los tubos se tapan y se cargan en un bloque de aluminio y se ponen en un agitador calentado (160°C, 220 RPM) durante 1 hora a 2 horas hasta que se observa disolución total tras una inspección visual. Después los viales se transfieren a la plataforma calentada del automuestreador (145°C con agitación magnética) donde esperan la inyección. Se hace una inyección de 270 µl de cada muestra, con un tiempo de ejecución de 45 minutos.

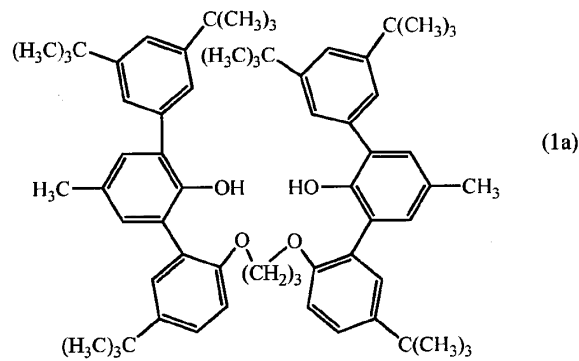
55

**Preparaciones y Ejemplos Comparativos**

Preparación 1: preparación de complejo metal-ligando (1) (no de la invención)



Etapa (a): preparación del ligando de fórmula (1a):



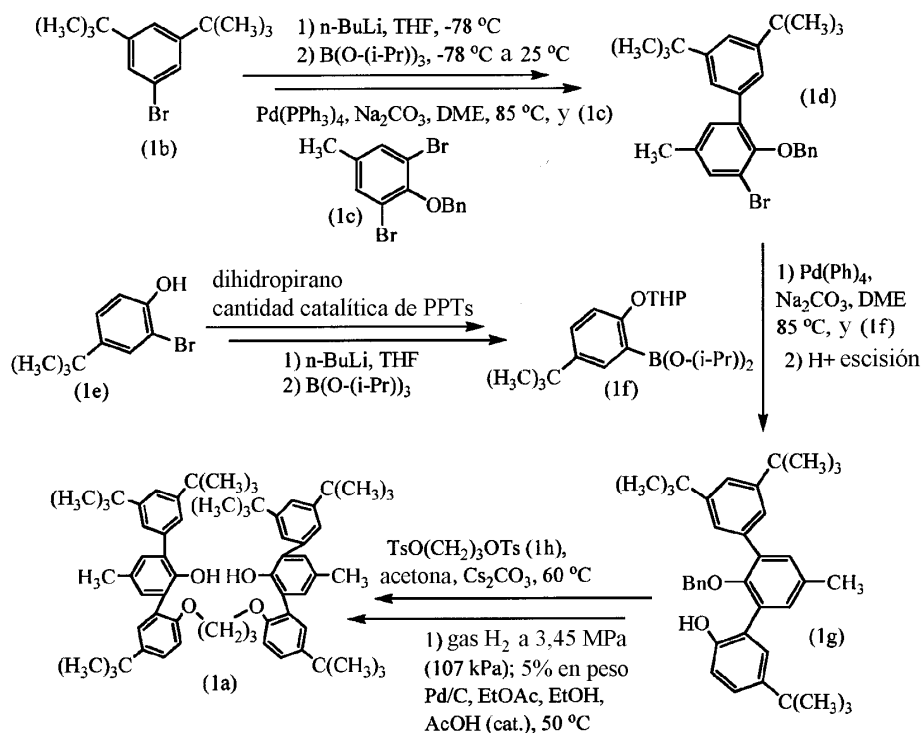
5

10

Se sigue el procedimiento para la preparación del "Ligando LL2" en el documento US 2004/0010103 A1 (véase el Ejemplo 11 y los procedimientos referenciados en el mismo) y se bosquejan a continuación en el Esquema 3, excepto que en lugar de partir de 2-bromofenol para preparar éter diisopropílico del ácido 2-(O-THP)-fenilborónico (véase "BB20", Esquema A3 del documento US 2004/0010103 A1), se usa en su lugar 2-bromo-4-(1,1-dimetiletil)-fenol, que tiene el Número de Registro de Servicio de Resúmenes Químicos (CAS RegNo.) [2198-66-5] para preparar éter diisopropílico del ácido 2-(O-THP)-5-(1,1-dimetiletil)-fenilborónico (1f) como se muestra a continuación en el Esquema 3.



Esquema 3.

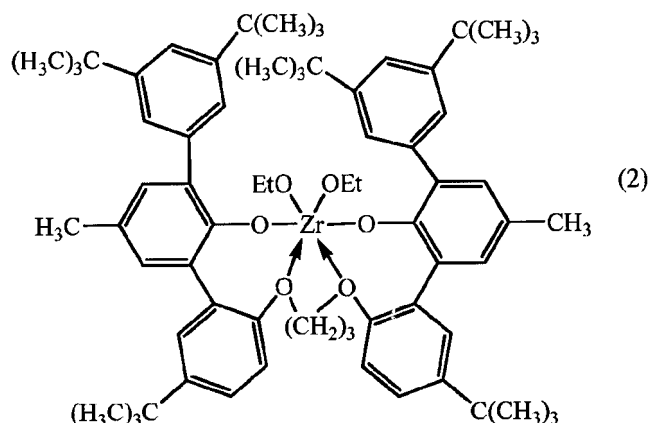


En el Esquema 3, el 3,3,5-bis(1,1-dimetiletil)-bromobenceno (1b) tiene el CAS RegNo. [22385-77-9], y puede adquirirse en Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri, EE.UU. (número de catálogo 592161). El 2-(benciloxi)-1,3-dibromo-5-metilbenceno (1c) (véase también el Esquema A2 del documento US 2004/0010103) puede adquirirse en Sigma-Aldrich Co. (número de catálogo S52664) o se prepara fácilmente poniendo en contacto bromuro de bencilo con 2,6-dibromo-4-metilfenol (CAS RegNo. [2432-14-6] adquirido de Sigma-Aldrich bajo el número de catálogo S132845) en presencia de una base no nucleófila tal como, por ejemplo, carbonato de cesio, hidruro de sodio o trietilamina. El 2-bromo-4-(1,1-dimetiletil)fenol (1e) tiene el CAS RegNo. [2198-66-5] y puede prepararse bromando 4-(1,1-dimetiletil)fenol, CAS RegNo. [98-54-4], que está disponible en The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE.UU. El bis(toluensulfonato) de 1,3-propanodiol tiene el CAS RegNo. [5469-66-9] y puede adquirirse en Sigma-Aldrich Co. bajo el número de catálogo 317551 o prepararse poniendo en contacto 1,3-propanodiol, y 2 equivalentes molares de cloruro de para-toluensulfonilo en diclorometano en presencia de una base no nucleófila (descrita anteriormente). Alternativamente, el 1,3-dibromopropano puede ser sustituido por bis(toluensulfonato) de 1,3-propano-diol en la síntesis del ligando de fórmula (1a), teniendo el 1,3-dibromopropano el CAS RegNo. [109-64-8], y puede adquirirse en Sigma-Aldrich Co. bajo el número de catálogo 125903.

Etapa (b): preparación del complejo metal-ligando (1)

Se combinan cloruro de circonio (IV) y 4 equivalentes molares de metil-litio en tolueno a temperatura ambiente en un gas inerte (p.ej., gas nitrógeno), se añade una cantidad molar igual del ligando de fórmula (1a) de la etapa (a) de esta preparación, se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente, y se retira tolueno para dar el complejo metal-ligando (1).

Preparación 2: preparación de complejo metal-ligando (2)



Se disuelve el complejo metal-ligando (1) de la Preparación 1 en 6 ml de tolueno. A esta disolución se añaden 49 microlitros ( $\mu\text{l}$ ) de etanol. Después de agitar la mezcla de reacción resultante durante 2 horas a temperatura ambiente, aparece una pequeña cantidad de un sólido cristalino blanco. Se retira una alícuota de 0,5 ml de líquido de la mezcla de reacción y se evapora el disolvente de la alícuota. Se disuelve parte del residuo resultante en  $\text{d}_6$ -benceno ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), y se confirma que el espectro NMR (NMR de protón y NMR de carbono 13) es consistente con el complejo metal-ligando (2) de la Preparación 2. Se devuelve el  $\text{C}_6\text{D}_6$  a la mezcla de reacción, y se retira el disolvente a presión reducida para dar un sólido incoloro. A este sólido incoloro se añaden 3 ml de tolueno seguido de 9 ml de hexano para dar una suspensión que contiene un sólido blanco cristalino. Después de agitar durante 2 horas a temperatura ambiente, se recoge un sólido blanco en un embudo de vidrio sinterizado, se lava la pasta del filtro resultante con hexano y se seca a presión reducida para dar 0,202 g del complejo metal-ligando (2) de la Preparación 2. Los espectros NMR (de protón y carbono) son consistentes con la estructura del complejo metal-ligando (2) de la Preparación 2.

Ejemplo Comparativo (EC) 1: preparación de un catalizador con el complejo metal-ligando (1) de la Preparación 1 y tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio (BOMATPB)

Se añade el complejo metal-ligando (1) de la Preparación 1 (0,05  $\mu\text{mol}$ ) y BOMATPB (0,06  $\mu\text{mol}$ ) a tolueno (10 ml) en una atmósfera inerte (caja de guantes) para dar una disolución en tolueno que contiene el catalizador del Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo Comparativo (EC) 2: polimerización de etileno y 1-octeno con el catalizador del Ejemplo Comparativo 1 para dar un copolímero de poli(etileno 1-octeno)

Se sigue el Procedimiento General 1 descrito anteriormente empleando la disolución en tolueno del catalizador del Ejemplo Comparativo 1 y disolvente Isopar E. Los resultados se muestran más adelante en la Tabla 1.

### Ejemplos de la presente invención

Ejemplos 1A a 1E: preparación de catalizadores de la invención con el complejo metal-ligando (2) de la Preparación 2, trimetilaluminio ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) y tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio (BOMATPB)

Se añade el complejo metal-ligando (2) de la Preparación 2 (0,05  $\mu\text{mol}$ ) y trimetilaluminio en las cantidades que siguen: A), B) o D) 2,5  $\mu\text{mol}$ , C) 5  $\mu\text{mol}$ , o E) 0,5  $\mu\text{mol}$ , como se indica más adelante en la Tabla 1, a tolueno (10 ml) en una atmósfera inerte (caja de guantes) y se agita durante A) y B) 60 minutos o bien C) a E) 10 minutos (como se indica más adelante en la Tabla 1), y a una temperatura de A) 25°C o bien B) a E) 70°C (como se indica más adelante en la Tabla 1), después se añade BOMATPB (0,06  $\mu\text{mol}$ ) y se continúa la agitación para dar una disolución en tolueno que contiene los catalizadores respectivos de los Ejemplos 1A a 1E.

Ejemplos 2A a 2E: polimerización de etileno y 1-octeno usando los catalizadores respectivos de los Ejemplos 1A a 1E para dar copolímeros de poli(etileno 1-octeno)

Se sigue el Procedimiento General 1 descrito anteriormente cinco veces, usando cada vez una diferente de las disoluciones en tolueno de los catalizadores de los Ejemplos 1A a 1E para dar copolímeros de poli(etileno 1-octeno) de los Ejemplos 2A a 2E, respectivamente. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1: Reacciones de copolimerización de etileno/1-octeno

(EC) Ej. N°	MLC Prep. N°	Alquilo/Al ( $\mu\text{mol}$ )	MLC/Tiempo de contacto alquilo-Al (min) y Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Comp. iónico que contiene B ( $\mu\text{mol}$ )	Cat. (EC) Ej. N°	Exotermo de reacción del polímero ( $^{\circ}\text{C}$ )	Peso de etileno añadido (g)	Rendimiento de HDPE (g)	Eficacia catalítica (g HDPE/g MLC)
(EC2)	1	Ninguno	Ninguno	BOMATPB (0,06)	(EC1)	2,8	26	29,2	6.401.800
2A	2	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (2,5)	60 min 25 $^{\circ}\text{C}$	BOMATPB (0,6)	1A	2	23,6	25,8	5.656.400
2B	2	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (2,5)	60 min 70 $^{\circ}\text{C}$	BOMATPB (0,6)	1B	3,7	47,4	62,8	13.768.300
2C	2	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (5)	10 min 70 $^{\circ}\text{C}$	BOMATPB (0,6)	1C	4,3	53,7	64,8	14.206.800
2D	2	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (2,5)	10 min 70 $^{\circ}\text{C}$	BOMATPB (0,6)	1D	5,4	55,6	63,7	13.965.600
2E	2	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (0,5)	10 min 70 $^{\circ}\text{C}$	BOMATPB (0,6)	1E	5,3	50,7	43,2	9.471.200

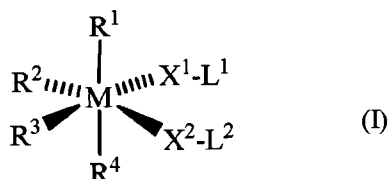
- Polímero. (EC) Ej. N° = Número de Ejemplo (Ejemplo Comparativo) de la reacción de polimerización;
- MLC Prep. N° = Número de preparación del complejo metal-ligando;
- Alquil-Al ( $\mu\text{mol}$ ) = alquilaluminio (micromoles);
- 5 • Tiempo de contacto MLC/Alquil-Al (min) y Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ ) = tiempo de contacto en minutos del complejo metal-ligando (2) de la Preparación 2 al Alquil-Al antes de añadir el comp. iónico que contiene B, y temperatura del contacto en grados Celsius;
- Comp. iónico que contiene B ( $\mu\text{mol}$ ) significa el compuesto iónico que contiene boro (micromoles);
- Exotermo de reacción del polímero ( $^{\circ}\text{C}$ ) = aumento de temperatura de la reacción de polimerización en grados Celsius;
- 10 • Cat. (EC) Ejemplo N° = Número de Ejemplo (Ejemplo Comparativo) de Preparación de catalizador;
- Exotermo de reacción del polímero ( $^{\circ}\text{C}$ ) = el aumento en temperatura observado tras la adición del catalizador a la penúltima disolución de 1-octeno en Isopar E;
- Peso de etileno añadido (g) = peso de etileno añadido en la reacción en gramos;
- Rendimiento de HDPE (g) = rendimiento de polietileno de alta densidad en gramos;
- 15 • Eficacia catalítica (g HDPE/g MLC) = eficacia catalítica calculada dividiendo el peso del producto de polietileno de alta densidad (HDPE) por el peso del complejo metal-ligando (MLC).

20 Como se muestra mediante los Ejemplos de la presente invención, los catalizadores de la invención son útiles para polimerizar olefinas, incluyendo mezclas de dos o más monómeros de olefina, para dar poliolefinas. Los catalizadores de la invención que comprenden o se preparan a partir del complejo metal-ligando de fórmula (I), alquilaluminio y compuesto iónico que contiene boro tienen generalmente eficacias catalíticas más altas y solubilidades más altas en disolventes alcanos que sus comparadores de dimetilo-M no de la invención.

25 Aunque la invención se ha descrito anteriormente según sus realizaciones preferidas, puede ser modificada dentro del espíritu y alcance de esta descripción. Esta solicitud por lo tanto pretende cubrir cualesquiera variaciones, usos o adaptaciones de la presente invención usando los principios generales descritos en la presente memoria. Además, la presente solicitud pretende cubrir tales desviaciones de la presente descripción como vienen dentro de la práctica conocida o habitual en la técnica a la que pertenece esta invención y que caen dentro de los límites de las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador preparado con uno o más complejos metal-ligando, un alquilaluminio y un compuesto iónico que contiene boro, preparación del catalizador que comprende las etapas de poner en contacto el uno o más complejos metal-ligando con el alquilaluminio para producir un derivado intermedio a partir de los mismos; y poner en contacto después el derivado intermedio con el compuesto iónico que contiene boro para producir el catalizador; realizándose cada etapa de contacto bajo condiciones de preparación de catalizador independientes; comprendiendo el compuesto iónico que contiene boro un catión y un anión que contiene boro; siendo la relación del número total de moles del alquilaluminio al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de 1:1 a 100:1; y siendo la relación del número total de moles del compuesto iónico que contiene boro al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de 1:1 a 5:1, y siendo el complejo metal-ligando un complejo metal-ligando de fórmula (I):



en donde:

M es titanio, circonio o hafnio;

X<sup>1</sup> es O, N(H) o N(L<sup>3</sup>);

- 15 X<sup>2</sup> es O, N(H) o N(L<sup>4</sup>);

Cada uno de L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es independientemente hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>);

Cada uno de L<sup>3</sup> y L<sup>4</sup> es independientemente hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); o L<sup>3</sup> se une con L<sup>1</sup> para formar un alqueno(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), L<sup>4</sup> se une con L<sup>2</sup> para formar un alqueno(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), L<sup>3</sup> se une con L<sup>4</sup> para formar un alqueno(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), o cualquier combinación de los mismos;

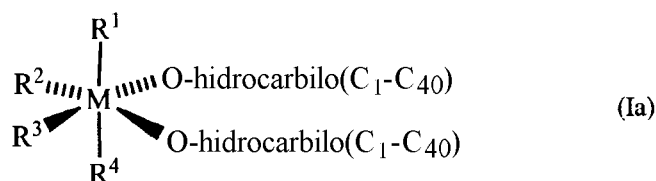
- 20 Siendo cada uno de -X<sup>1</sup>-L<sup>1</sup> y -X<sup>2</sup>-L<sup>2</sup> un anión que tiene un estado de oxidación formal de -1;

- Dos de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente ligandos neutros y los otros dos de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente ligandos aniónicos, siendo independientemente cada ligando neutro R<sup>M</sup>NR<sup>K</sup>R<sup>L</sup>, R<sup>K</sup>OR<sup>L</sup>, R<sup>K</sup>SR<sup>L</sup>, o R<sup>M</sup>PR<sup>K</sup>R<sup>L</sup>, en donde cada R<sup>K</sup>, R<sup>L</sup> y R<sup>M</sup> es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), o cualesquiera R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup>, o cualesquiera dos R<sup>K</sup>, siendo el R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> o dos R<sup>K</sup> de un mismo o diferente ligando, se unen independientemente para formar un hidrocarbilen(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilen(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), y cualesquiera R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> restantes son como se definieron anteriormente; y teniendo independientemente cada ligando aniónico un estado de oxidación formal de -1 y siendo independientemente R<sup>K</sup>-P=N<sup>-</sup>, (R<sup>K</sup>)<sub>2</sub>C=N<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>N<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>O<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>S<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>P<sup>-</sup>, o R<sup>M</sup>R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>Si<sup>-</sup>, en donde cada R<sup>K</sup>, R<sup>L</sup> y R<sup>M</sup> es independientemente como se definieron anteriormente; donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan dependiendo del estado de oxidación formal de M de tal modo que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en conjunto, neutro;

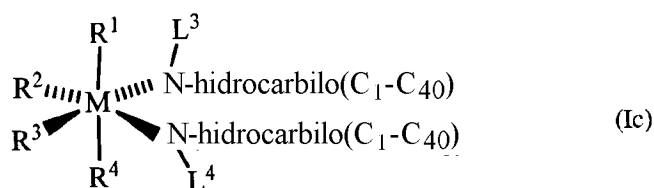
Cada uno del alqueno(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilen(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) y heterohidrocarbilen(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) mencionados anteriormente son independientemente los mismos o diferentes, y está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>; y

- 35 Cada R<sup>S</sup> es independientemente halo, polifluoro, perfluoro, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, F<sub>3</sub>C-, FCH<sub>2</sub>O-, F<sub>2</sub>HCO-, F<sub>3</sub>CO-, oxo (es decir, =O), R<sub>3</sub>Si-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)<sub>2</sub>-, R<sub>2</sub>P-, R<sub>2</sub>N-, R<sub>2</sub>C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R<sub>2</sub>NC(O)-, en donde cada R es independientemente un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido.

2. El catalizador según la reivindicación 1, en donde en el complejo metal-ligando de fórmula (I), cada uno de X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> es O, siendo de este modo el complejo metal-ligando de fórmula (I) un complejo metal-ligando de fórmula (Ia):

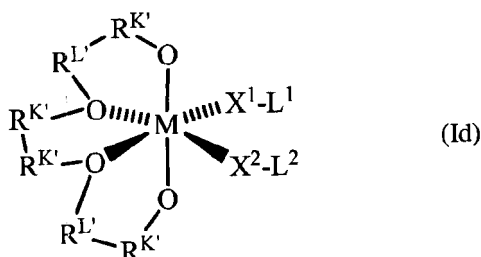


- 40 3. El catalizador según la reivindicación 1, en donde en el complejo metal-ligando de fórmula (I), X<sup>1</sup> es N(L<sup>3</sup>) y X<sup>2</sup> es N(L<sup>4</sup>), siendo de este modo el complejo metal-ligando de fórmula (I) un complejo metal-ligando de fórmula (Ic):



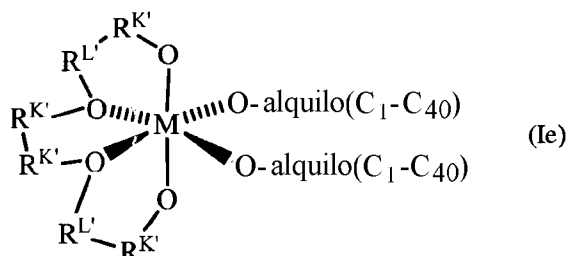
4. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde cada uno de dos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es independientemente R<sup>K</sup>OR<sup>L</sup> y cada uno de los otros dos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es independientemente R<sup>K</sup>O<sup>-</sup>.

5. El catalizador según la reivindicación 1, en donde cada uno de dos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es independientemente R<sup>K</sup>OR<sup>L</sup> y cada uno de los otros dos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es independientemente R<sup>K</sup>O<sup>-</sup>; uniéndose independientemente dos R<sup>K</sup>, un R<sup>K</sup> y un R<sup>L</sup>, y otro R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> con los átomos de oxígeno a los que están unidos, siendo de este modo el complejo metal-ligando de fórmula (I) un complejo metal-ligando de fórmula (Id):



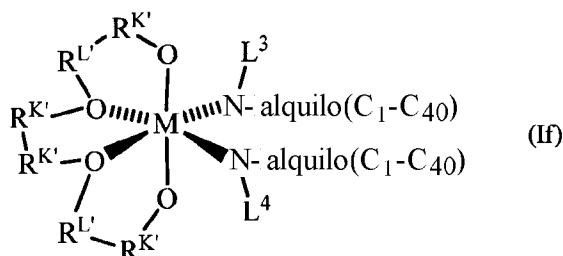
en donde cada R<sup>K</sup>-R<sup>L</sup> y el R<sup>K</sup>-R<sup>K</sup> es independientemente un hidrocarbilenos(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>).

10. 6. El catalizador según la reivindicación 5, en donde en el complejo metal-ligando de fórmula (Id), cada X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> es O y L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), siendo de este modo el complejo metal-ligando de fórmula (Id) un complejo metal-ligando de fórmula (Ie):



en donde cada R<sup>K</sup>-R<sup>L</sup> y el R<sup>K</sup>-R<sup>K</sup> es independientemente un hidrocarbilenos(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>).

15. 7. El catalizador según la reivindicación 1, en donde cada uno de dos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es independientemente R<sup>K</sup>OR<sup>L</sup> y cada uno de los otros dos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es independientemente R<sup>K</sup>O<sup>-</sup>; uniéndose independientemente dos R<sup>K</sup>, un R<sup>K</sup> y un R<sup>L</sup>, y otro R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> con los átomos de oxígeno a los que están unidos, siendo de este modo el complejo metal-ligando de fórmula (I) un complejo metal-ligando de fórmula (If):

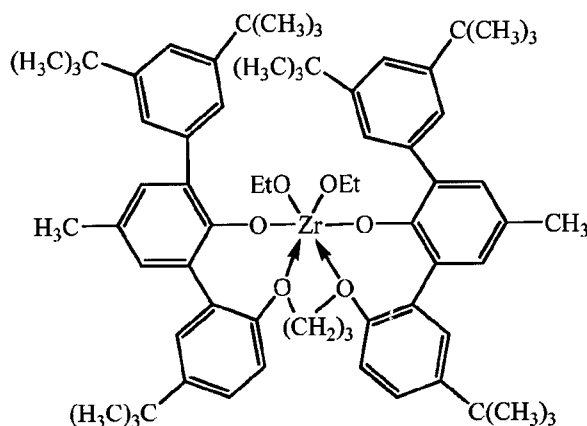


20. en donde cada R<sup>K</sup>-R<sup>L</sup> y el R<sup>K</sup>-R<sup>K</sup> es independientemente un hidrocarbilenos(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>).

8. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, siendo independientemente cada R<sup>K</sup>-R<sup>L</sup> arileno(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) y el R<sup>K</sup>-R<sup>K</sup> es alquilenos(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), siendo independientemente el arileno(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) y el alquilenos(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituidos o sustituidos con de 1 a 5 de los sustituyentes R<sup>S</sup>.

9. El catalizador según la reivindicación 6, siendo independientemente cada R<sup>K</sup>-R<sup>L</sup> un arileno(C<sub>18</sub>) sustituido con de

3 a 5 de los sustituyentes  $R^S$ , siendo independientemente cada  $R^S$  un alquilo( $C_1-C_4$ ); y siendo el  $R^K-R^K$  un alquilenos( $C_2-C_6$ ) no sustituido, siendo de este modo el complejo metal-ligando de fórmula (Ie) un complejo metal-ligando de fórmula:



5 en donde cada Et es etilo.

10. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, siendo independientemente cada alquilaluminio un dihidruro de monoalquilaluminio, dihaluro de monoalquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio, siendo independientemente cada alquilo un alquilo( $C_1-C_{40}$ ) y siendo independientemente cada haluro fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

10 11. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo cada compuesto iónico que contiene boro un catión y un anión que contiene boro; comprendiendo el catión un catión de tipo amonio o catión hidrocarbonado, comprendiendo el catión de tipo amonio un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ )) $_3N(H)^+$ , un (hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ )) $_2N(H)_2^+$ , o hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ) $N(H)_3^+$ , en donde cada hidrocarbilo( $C_1-C_{20}$ ) puede ser independientemente el mismo o diferente; y comprendiendo el anión que contiene boro un borato o borano  
15 tetrasustituido.

12. Un procedimiento para preparar el catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el procedimiento las etapas de poner en contacto el uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) con el alquilaluminio para producir el derivado intermedio a partir de los mismos; y poner en contacto después el derivado intermedio con el compuesto iónico que contiene boro para producir el catalizador de la reivindicación 1; realizándose independientemente cada etapa de contacto bajo condiciones de preparación de catalizador; siendo la  
20 relación del número total de moles del alquilaluminio al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de 1:1 a 100:1; y siendo la relación del número total de moles del compuesto iónico que contiene boro al número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de 1:1 a 5:1.

13. Un procedimiento para polimerizar una olefina, comprendiendo el procedimiento una etapa de poner en contacto entre sí ingredientes que comprenden un sistema catalítico y un monómero de olefina bajo condiciones de  
25 polimerización de olefinas para dar una poliolefina, comprendiendo el sistema catalítico una cantidad catalítica del catalizador según la reivindicación 1 y comprendiendo la poliolefina una pluralidad de unidades repetidas, siendo independientemente cada unidad repetida un residuo del monómero de olefina, o un derivado del residuo del monómero de olefina.

14. El procedimiento según la reivindicación 13, comprendiendo el sistema catalítico además un catalizador de polimerización de olefinas asociado y un agente de transporte de cadenas, empleando el procedimiento además un comonómero de olefina, y siendo la poliolefina un copolímero de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina).

15. El procedimiento según la reivindicación 14, siendo el copolímero de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina) un copolímero de bloques de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina).