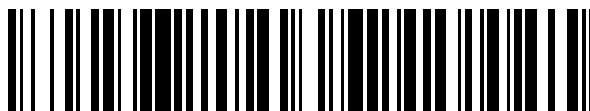


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 733**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C07D 209/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2011 PCT/US2011/048927**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12027448**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2011 E 11752043 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2609123**

54 Título: **Proceso de polimerización de olefina polimerizable y catalizador para ello**

30 Prioridad:

25.08.2010 US 376717 P

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

19.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLOSIN, JERZY;
THOMAS, PULIKKOTTIL J.;
IVERSON, CARL N.;
ABOELELLA, NERMEEN W. y
FRAZIER, KEVIN A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 659 733 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

Proceso de polimerización de olefina polimerizable y catalizador para ello

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere generalmente a un proceso que copolimeriza dos o más olefinas polimerizables, y a un complejo de metal-ligando (precatizador) y un catalizador útil en dicho proceso, y a composiciones relacionadas y a copolímeros preparados por medio del mismo. La presente invención generalmente se refiere a ligandos e intermedios útiles para preparar el complejo de metal-ligando y a procesos de su preparación. Otras invenciones relacionadas se describen en la presente memoria.

10 Descripción de la técnica relacionada

Las poliolefinas se usan ampliamente en la industria. Resultan deseables para la preparación, por ejemplo, de recipientes, tubos, películas y láminas para envasado y lubricantes sintéticos. Los ejemplos de tipos de poliolefina son polímeros de polietileno, copolímeros de poli(etileno y alfa-olefina) y mezclas de dichas poliolefinas. Los ejemplos de poliolefinas que contienen polietileno comercialmente disponibles (incluidas mezclas) son los que se encuentran comercialmente disponibles en The Dow Chemical con los nombres comerciales polímero DOWLEX, ATTANE, AFFINITY, ELITE, Unipol DFDA-7441, o Tuffin HS.-7028; disponibles en Exxon Chemical Corporation con los nombres comerciales EXCEED y EXACT; disponibles en Mitsui Petrochemical Industries con el nombre comercial TAFMER; disponibles en Equistar, Inc. con el nombre comercial polímero Petrothene GA501020; y los disponibles en Nova Chemicals Corporation con el nombre comercial Novapol TF-0 I 19-FP.

15 Las poliolefinas se preparan por medio de una reacción catalizada. Son especialmente deseables precatizadores y catalizadores que sean solubles en disolventes de alcano o cicloalcano de manera que las disoluciones se puedan usar en la reacción catalizada para la preparación de poliolefinas aceptables para su uso en la industria de envasado de alimentos. Existen preocupaciones en la técnica sobre los aspectos ambientales y de salud negativos que afectan a otros disolventes tales como hidrocarburos aromáticos y disolventes halogenados. No obstante, resulta difícil descubrir dicho (pre)catalizador que tendría actividad a una temperatura de reacción elevada, elevada incorporación de comonomero en el etileno/(copolímeros de alfa-olefina (por ejemplo, copolímeros de poli(etilen-co-1-octeno)) y solubilidad en los disolventes de alcano o cicloalcano.

20 La patente de Estados Unidos US 7.241.714 B2 menciona, en otras cosas, ligandos, composiciones, complejos de metal-ligando y configuraciones con grupos bis-aromáticos sustituidos que son útiles para la preparación de copolímeros de etileno/olefina. La patente también menciona métodos de preparación y uso de los mismos en catálisis de transformaciones tales como la polimerización de monómeros en polímeros. Desafortunadamente, estos ligandos de tipo bis(fenil-fenol), composiciones, complejos de metal-ligando y configuraciones no combinan actividad a temperatura elevada y alta incorporación de monómero y, preferentemente, solubilidad en alcano o cicloalcano en un catalizador.

35 El documento WO 2008/033197 divulga en el Ejemplo 2 la copolimerización de etileno con ciclopenteno en tolueno en presencia de determinados complejos de metal aislados que ligeramente difieren del catalizador de fórmula (I) que se muestra a continuación.

40 El documento US 2006/0025548 muestra complejos de Hf con la fórmula (I) como se muestra a continuación, en la que los sustituyentes R^{7d} y R^{7c} son grupos metilo en lugar de hidrocarburo C_2-C_{40} o SiR_3 , que poseen como sustituyentes R^{5c} , R^{5f} , R^{5cc} , R^{5ff} un grupo tBu o Me_3Ph .

La industria química desea procesos mejorados y catalizadores para la copolimerización de dos o más olefinas polimerizables, y poliolefinas mejoradas preparadas a partir de los mismos.

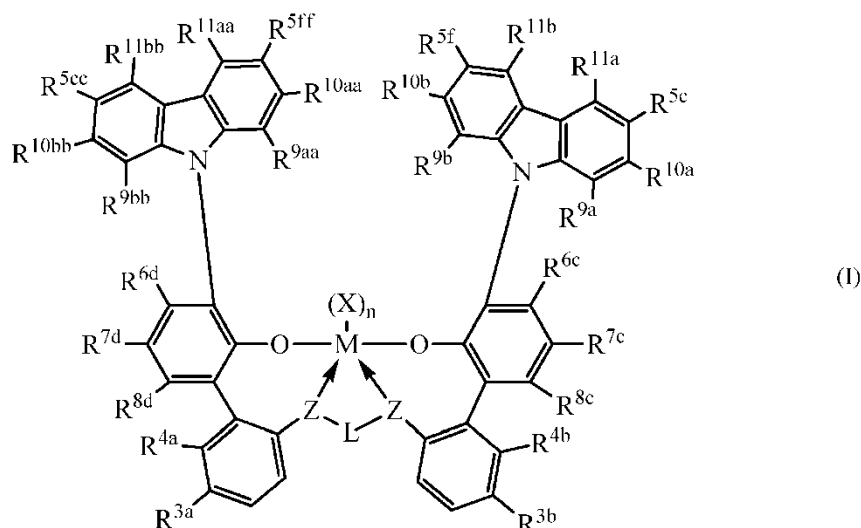
Breve resumen de la invención

45 Los inventores han descubierto que un catalizador de copolimerización de olefinas valioso comprende un ligando de bis(fenil fenol) sustituido con dos grupos funcionales que contienen anillo y también que tienen una configuración beneficiosa de otros sustituyentes, como se describe a continuación. Los inventores han descubierto que dichos catalizadores son ventajosamente activos a temperaturas de reacción elevadas (por ejemplo, mayores de 150 grados Celsius), proporcionan una elevada incorporación de monómero en los copolímeros de etileno/alfa-olefina (por ejemplo copolímeros de poli(etileno-co-1-octeno)) y son solubles en disolventes de alcano o cicloalcano, incluyendo preferentemente solubilidad en dichos disolventes a temperatura ambiente. La solubilidad de dichos catalizadores en disolventes de alcano y cicloalcano (al contrario que el uso, por ejemplo, de un disolvente de hidrocarburo aromático tal como tolueno) a temperatura ambiente resulta útil para la preparación de una disolución de dicho precatizador y catalizador a temperatura ambiente. La disolución de (pre)catalizador a temperatura ambiente se puede añadir al reactor para catalizar la copolimerización de olefinas. La disolución de (pre)catalizador y su uso también permiten una nueva compatibilidad química (por ejemplo, capacidad para llevar a cabo tipos de

reacciones de copolimerización de olefinas, o reacciones preliminares o posteriores, en disolventes de alcano que serían incompatibles o menos eficaces si se llevaran a cabo en hidrocarburos aromáticos o disolventes halogenados. Otra ventaja de usar el disolvente de alcano o cicloalcano en lugar de los hidrocarburos aromáticos o disolventes halogenados es rebajar los costes de disolvente (por ejemplo, costes de suministro, recuperación o eliminación) y disminuir o eliminar el impacto negativo sobre el medio ambiente y la salud (por ejemplo, en términos de producción de disolvente, efectos negativos de los residuos de disolvente sobre los productos preparados y eliminación de los residuos de disolvente). La presente invención también se refiere generalmente y/o describe ligandos e intermedios útiles en la preparación de complejos de metal-ligando y procesos para su preparación. Otras invenciones relacionadas se describen en la presente memoria. El proceso de la invención es especialmente útil para la preparación de poliolefinas, incluyendo mezclas de poliolefina y copolímeros de poliolefina, incluyendo copolímeros de poli(etileno y alfa-olefina).

En una primera realización, la presente invención es un proceso para la copolimerización de olefinas polimerizables (por ejemplo, un monómero de olefina o un oligómero de olefina y comonómero de olefina), comprendiendo el proceso poner en contacto juntos etileno, un comonómero de olefina (C₃-C₄₀), un primer disolvente prótico y una cantidad catalítica de un catalizador, en el que el catalizador se prepara antes de la etapa de puesta en contacto como disolución en un segundo disolvente aprótico y en el que el catalizador comprende una mezcla o producto de reacción de ingredientes (a) y (b), en la que el ingrediente (a) comprende un complejo de metal-ligando (también denominado en la presente memoria pre-catalizador) y un ingrediente (b) que comprende al menos un co-catalizador de activación (también denominado en la presente memoria activador); (etileno también hace referencia en la presente memoria a ingrediente (c); y el comonómero de olefina (C₃-C₄₀) como ingrediente (d));

siendo el complejo de metal-ligando del ingrediente (a) al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I):



en la que:

M es un metal de uno cualquiera de los Grupos 3 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos (por ejemplo, Grupo 4), estando el metal M en estado de oxidación +2, +3, +4, +5 o +6;

n es un número entero de 0 a 5, en el que cuando n es 0, X está ausente (es decir, (X)_n está ausente);

cada X es de forma independiente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico;

X y n se escogen de tal forma que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es, sobre todo, neutro;

cada Z es de manera independiente O, S, Nhidrocarbilo (C₁-C₄₀) o Phidrocarbilo (C₁-C₄₀);

L es hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀), en el que el hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) tiene una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente un enlazador de 1 a 12 átomos de carbono, que enlaza los átomos Z en la fórmula (I) (a los cuales se encuentran unidos los átomos Z y L) y el heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀) tiene una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente un enlazador de 1 a 12 átomos de carbono, que enlaza los átomos Z en la fórmula (I), en el que cada uno de los 1 a 18 átomos de carbono de la cadena principal de enlazador de 1 a 18 átomos de carbono del heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀) es de manera independiente un átomo de carbono o heteroátomo, en el que cada heteroátomo es de manera independiente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), en la que de manera independiente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido; ; cada R^P es de manera independiente hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no

sustituido; y cada R^N es de manera independiente hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido; o se encuentra ausente (por ejemplo, cuando el N al cual se encuentra unido R^N es $-N=$);

cada uno de R^{3a} , R^{4a} , R^{3b} y R^{4b} es de manera independiente un átomo de hidrógeno o hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $-$; $Si(R^C)_3$; $O(R^C)$; $S(R^C)$; $N(R^N)_2$; $P(R^P)_2$ o átomo de halógeno;

5 Al menos uno de R^{6c} , R^{7c} y R^{8c} y al menos uno de R^{6d} , R^{7d} y R^{8d} es de manera independiente hidrocarbilo (C_2-C_{40}); $Si(R^C)_3$ y cada uno de los otros de R^{6c} , R^{7c} , R^{8c} , R^{6d} , R^{7d} y R^{8d} es de manera independiente un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $-$; $Si(R^C)_3$; $O(R^C)$; $S(R^C)$; $N(R^N)_2$; $P(R^P)_2$ o átomo de halógeno;

10 opcionalmente dos o más grupos R (de R^{2a} a R^{8d}) pueden combinarse juntos en estructuras de anillo, presentando dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo sin contar los átomos de hidrógeno.

Al menos uno de R^{5c} y R^{5f} es de manera independiente hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $-$; $Si(R^C)_3$; $O(R^C)$; $S(R^C)$; $N(R^N)_2$; $P(R^P)_2$ o átomo de halógeno; y el otro de R^{5c} y R^{5f} es de manera independiente un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $-$; $Si(R^C)_3$; $O(R^C)$; $S(R^C)$; $N(R^N)_2$; $P(R^P)_2$ o átomo de halógeno;

15 al menos uno de R^{5cc} y R^{5ff} es de manera independiente hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$; $O(R^C)$; $S(R^C)$; $N(R^N)_2$; $P(R^P)_2$ o átomo de halógeno; y el otro de R^{5cc} y R^{5ff} es de manera independiente un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $-$; $Si(R^C)_3$; $O(R^C)$; $S(R^C)$; $N(R^N)_2$; $P(R^P)_2$ o átomo de halógeno;

20 cada uno de R^{9a} , R^{10a} , R^{11a} , R^{9b} , R^{10b} , R^{11b} , R^{9aa} , R^{10aa} , R^{11aa} , R^{9bb} , R^{10bb} y R^{11bb} es de manera independiente un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $-$; $Si(R^C)_3$; $O(R^C)$; $S(R^C)$; $N(R^N)_2$; $P(R^P)_2$ o átomo de halógeno;

opcionalmente dos o más grupos carbazol R (por ejemplo, R^{9a} , R^{10a} , R^{5a} , R^{11a} , R^{9b} , R^{10b} , R^{5f} , R^{11b}) pueden combinarse juntos para dar lugar a estructuras de anillo, presentando dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo sin contar los átomos de hidrógeno;

25 cada uno de los grupos hidrocarbilo anteriormente mencionados (por ejemplo, R^C , R^N , R^P , hidrocarbilo (C_1-C_{40})), heterohidrocarbilo (por ejemplo, heterohidrocarbilo (C_1-C_{40})), hidrocarbilenos (por ejemplo, hidrocarbilenos (C_1-C_{40})), y heterohidrocarbilenos (por ejemplo, heterohidrocarbilenos (C_1-C_{40})) está de manera independiente sustituido o no sustituido con al menos un sustituyente R^s (hasta e incluyendo la persustitución por R^s);

30 y

35 cada R^s es de manera independiente un átomo de halógeno, una sustitución de polifluoro (que es una de las que al menos un sustituyente R^s soporta al menos dos sustituyentes fluoro, que formalmente sustituyen a al menos dos átomos de hidrógeno de una versión no sustituida del grupo sustituido), sustitución perfluoro (que es la que soporta R^s tantos sustituyentes fluoro como átomos de hidrógeno de una versión no sustituida del grupo sustituido que está sustituido de esta forma), alquilo (C_1-C_8) no sustituido, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , 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 $R_2NC(O)-$, o dos de R^s se toman juntos para formar un alquilenos (C_1-C_{18}) no sustituido, en el que cada R es de manera independiente un alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido; y

40 en el que la relación del número total de moles de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles de al menos un co-catalizador de activación es de 1:10.000 a 100:1;

en el que el contacto se lleva a cabo en condiciones de polimerización de olefinas (descritas a continuación) que incluye una temperatura de reacción de 30 grados Celsius a 300 grados Celsius y preparar un copolímero de poliolefina que comprende unidades de repetición de residuos de etileno y comonomero de olefina (C_3-C_{40}); y

45 en el que el proceso forma cadenas reactivas (*in situ*) y se caracteriza por una constante de velocidad de reacción k_{11} para añadir el etileno (un monómero) a un primer extremo de cadena reactiva que comprende un residuo de etileno; una constante de velocidad de reacción k_{12} para añadir el comonomero de olefina (C_3-C_{40}) a un segundo extremo de cadena reactiva que comprende un residuo de etileno; y una relación de reactividad r_1 igual a k_{11} dividido entre k_{12} de menos de 20 (es decir, $r_1 = k_{11}/k_{12} < 20$) y en la que los disolventes apróticos primero y segundo son disolventes de alcano (C_2-C_{40}), disolventes de cicloalcano (C_3-C_{40}) o mezclas de estos disolventes. La expresión "copolímero de poliolefina" significa una molécula que contiene al menos dos unidades de repetición diferentes, en el que una de las al menos dos unidades de repetición procede de etileno y la otra de un comonomero de olefina (C_3-C_{40}). El primer y segundo disolventes apróticos pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, cada uno del primer y segundo

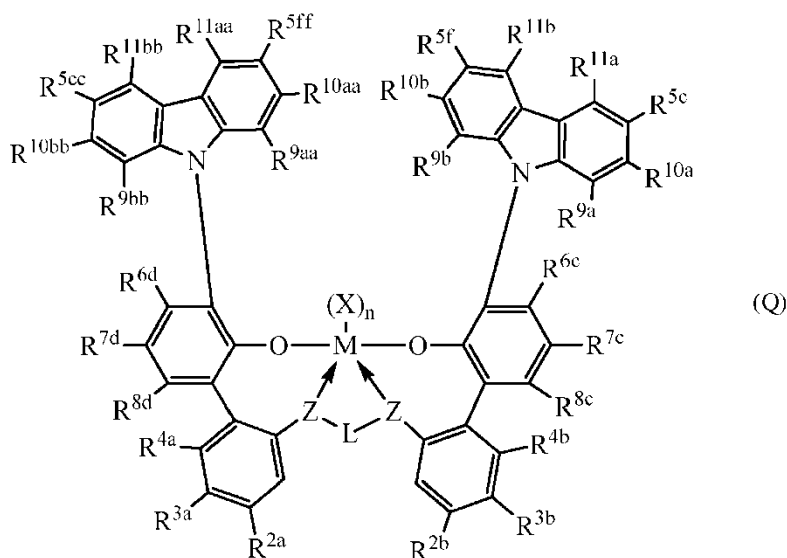
disolventes apróticos es, de manera independiente un alcano (C₂-C₄₀), cicloalcano (C₃-C₄₀) o mezcla de dos o más de ellos.

La presente invención describe además el catalizador que comprende o se prepara a partir del al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) y al menos un co-catalizador de activación, o uno de sus productos de reacción (es decir, un producto de reacción de al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) con al menos uno de los co-catalizadores de activación), en el que la relación del número total de moles del al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número de moles del al menos un co-catalizador de activación es de 1:10.000 a 100:1. La invención también contempla el empleo de un catalizador de la invención para polimerizar una olefina polimerizable (por ejemplo, etileno o un comonomero de olefina (C₃-C₄₀)) para preparar un homopolímero a partir de ello.

La presente invención también contempla un sistema de catalizador (es decir, una composición de catalizador) que comprende los ingredientes anteriormente mencionados (a) y (b) y al menos un ingrediente adicional como se describe a continuación.

Además, la presente invención describe el complejo de metal-ligando de fórmula (I).

Además, la presente invención describe un ligando de fórmula (Q):



o una sal metálica del Grupo 1 o 2 del mismo, en la que el metal del Grupo 1 o 2 o la sal metálica del Grupo 1 o 2 es un catión de uno cualquiera de los metales de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica de los Elementos; y L, Z, R^{3a}, R^{4a}, R^{3b}, R^{4b}, R^{5c}, R^{5f}, R^{5cc}, R^{5ff}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d}, R^{8d}, R^{9a}, R^{10a}, R^{11a}, R^{9b}, R^{10b}, R^{11b}, R^{9aa}, R^{10aa}, R^{11aa}, R^{9bb}, R^{10bb} y R^{11bb} son como se ha definido con anterioridad.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a un ligando que es (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol); o (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol).

El ligando de fórmula (Q) es útil en la preparación del complejo de metal-ligando de fórmula (I). La invención también contempla un proceso de preparación del complejo de metal-ligando de fórmula (I) a partir del ligando de fórmula (Q), o la sal metálica del Grupo 1 o 2, y una fuente de M. La invención también contempla un proceso de preparación del ligando de fórmula (Q) o la sal metálica del Grupo 1 o 2 del mismo, a partir de al menos un intermedio primario como se describe a continuación en la presente memoria. La invención también contempla intermedios en la preparación del mismo. Los procesos son como se describe a continuación en la presente memoria.

El complejo de metal-ligando de fórmula (I) es útil en el proceso de preparación del catalizador de la invención. La invención también contempla un proceso de preparación del catalizador de la invención a partir del complejo de metal-ligando de fórmula (I) y al menos un co-catalizador de activación. El proceso se describe a continuación en la presente memoria.

El complejo de metal-ligando de la invención de fórmula (I) y el catalizador de la invención que comprende o procede del mismo con al menos un co-catalizador de activación, es útil en el proceso de la invención para preparar un copolímero de poliolefina (es decir, un copolímero de olefina). Al menos algunas de las realizaciones de la invención se caracterizan, de forma independiente, por al menos una actividad mejorada del catalizador de la invención, al menos una propiedad mejorada del copolímero de poliolefina de la invención preparado a partir del mismo, un rendimiento mejorado del copolímero de poliolefina en el proceso de la invención, solubilidad o solubilidad mejorada

del precatalizador o catalizador de la invención en el disolvente preferido de alcano (C₂-C₄₀) o cicloalcano (C₃-C₄₀), o una combinación de los mismos. Por ejemplo, al menos algunas realizaciones de la invención se pueden caracterizar por al menos una actividad mejorada del catalizador de la invención. También, se piensa que el precatalizador y catalizador de la invención son solubles en el disolvente de alcano (C₂-C₄₀) o cicloalcano (C₃-C₄₀) como se describe a continuación.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, los inventores descubrieron que el ligando de bis(fenil fenol) tiene una combinación de sustituyentes que incluye dos sustituyentes de carbazolilo que además contiene al menos un, preferentemente dos, sustituyentes en posiciones 3- o 6- de cada carbazolilo; y también el ligando bis(fenil fenol) que tiene un grupo R^{6c}, R^{7c} o R^{8c} solubilizante de alcano/cicloalcano y otro grupo R^{6d}, R^{7d} o R^{8d} solubilizante de alcano/cicloalcano descrito anteriormente en el complejo de metal-ligando de fórmula (I), y que carece de sustituyentes entre Z y R^{3a}, y Z y R^{3b}, en los anillos de éter fenílico del ligando de bis(fenil fenol). Descubrieron que esta combinación conduce a los catalizadores y precatalizadores de la invención procedentes de los mismos que se pueden caracterizar por presentar, ventajosamente, la combinación deseada de características, en concreto mayor actividad catalítica en el proceso de la invención a una temperatura de reacción elevada (por ejemplo, 130 grados Celsius (°C) o más) y un elevado grado de incorporación de comonomero de olefina (C₃-C₄₀) y preferentemente solubilidad en el disolvente de alcano (C₂-C₄₀) o cicloalcano (C₃-C₄₀). Como se aprecia a continuación con los ejemplos comparativos, la colocación de cualquier grupo sustituyente sobre los anillos de éter fenílico entre R^{3a} y Z o entre R^{3b} y Z, resulta negativa y elimina la combinación de características provocando una disminución indeseable de la incorporación de monómero (es decir, provoca un aumento no deseado de r¹ hasta r¹ > 30, incluso r¹ > 40 o r¹ > 50). De este modo, la invención descubrió que los grupos solubilizantes de alcano/cicloalcano permiten la elevada incorporación de comonomero deseada y la solubilidad de los disolventes de alcano/cicloalcano cuando esos grupos se encuentran localizados en R^{6c}, R^{7c} o R^{8c} y R^{6d}, R^{7d} o R^{8d}, pero no cuando dicho grupo o cualquier grupo se encuentra localizado en R^{3a}, y Z y/o entre R^{3b} y Z en la fórmula (I).

Otra ventaja es que en algunas realizaciones el proceso de la invención de la primera realización funciona como un proceso, preferentemente, un proceso continuo, que es capaz de preparar en algunas realizaciones nuevas poliolefinas (por ejemplo, nuevas mezclas poliméricas de poliolefina o mezclas de nuevos copolímeros de poliolefina). De este modo, la presente invención también contempla nuevas poliolefinas (por ejemplo, copolímeros de poliolefina) preparadas por medio del proceso de la invención.

Las poliolefinas, incluyendo los copolímeros de poliolefina, preparadas por medio del proceso de la invención son útiles en numerosas aplicaciones tales como, por ejemplo, lubricantes sintéticos y, especialmente para los OBCs, películas elásticas para aplicaciones de higiene (por ejemplo, cubiertas para pañales); artículos moldeados flexibles para aparatos eléctricos, herramientas, artículos de consumo (por ejemplo, mangos para cepillos de dientes), artículos deportivos, componentes de construcción y edificación, partes de automóvil, y aplicaciones médicas (por ejemplo, dispositivos médicos); juntas flexibles y perfiles para aparatos eléctricos (por ejemplo, juntas para puertas de frigoríficos y perfiles), aplicaciones de construcción y edificación y automoción; adhesivos para envases (por ejemplo, para su uso en la fabricación de cajas de cartón corrugado), aplicaciones para higiene, cintas y etiquetas; y espumas para artículos deportivos (por ejemplo, mallas de espuma), envases, artículos de consumo, y aplicaciones para automóvil.

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

40 Breve descripción del(de los) dibujo(s)

Algunas realizaciones de la presente invención se describen en la presente memoria con relación al(a los) dibujo(s) adjunto(s), que al menos contribuyen a la hora de ilustrar las características de las realizaciones.

La Figura 1 muestra un procedimiento ilustrativo para preparar un primer intermedio primario útil en la síntesis convergente del ligando de fórmula (Q).

La Figura 2 muestra un procedimiento ilustrativo para preparar un segundo intermedio primario útil en la síntesis convergente del ligando de fórmula (Q).

La Figura 3 muestra un procedimiento ilustrativo para preparar el ligando de fórmula (Q) a partir del primero y segundo intermedios primarios.

La Figura 4 muestra un procedimiento ilustrativo para preparar el complejo de metal-ligando de fórmula (I) a partir del ligando de fórmula (Q).

La Figura 5 muestra estructuras de los ligandos (Q1) a (Q8) de los Ejemplos Q1 a Q8.

La Figura 6 muestra estructuras de los ligandos (Q9) a (Q16) de los Ejemplos Q9 a Q16.

La Figura 7 muestra estructuras de los ligandos (Q17) a (Q20) de los Ejemplos Q17 a Q20.

La Figura 8 muestra un dibujo de un Diagrama Elipsoide Térmico de Oak Ridge (ORTEP) de una estructura cristalina individual por medio de análisis de rayos-X del complejo (1) metal-ligando de la invención (Ejemplo 1) con átomos de hidrógeno omitidos por motivos de claridad.

5 La Figura 9 muestra un dibujo de un Diagrama Elipsoide Térmico de Oak Ridge (ORTEP) de una estructura cristalina individual procedente de análisis de rayos-X del complejo (2) metal-ligando de la invención (Ejemplo 2) con átomos de hidrógeno omitidos por motivos de claridad.

La Figura 10 muestra estructuras de complejos metal-ligando (1) a (8) de los Ejemplos 1 a 8.

La Figura 11 muestra estructura de complejos (9) a (16) de metal-ligando de los Ejemplos 9 a 16.

La Figura 12 muestra estructuras de complejos (17) a (20) metal-ligando de los Ejemplos 17 a 20.

10 Descripción detallada de la invención

La presente invención generalmente se refiere a un proceso que copolimeriza dos o más olefinas polimerizables, y a un complejo de metal-ligando (precatalizador) y un catalizador útiles en dicho proceso, y a composiciones relacionadas de materia y a copolímeros preparados por medio de dicho proceso. La presente invención generalmente se refiere a ligandos e intermedios útiles para preparar el complejo de metal-ligando y a procesos de su preparación. Otras invenciones relacionadas se describen en la presente memoria. Las diversas realizaciones de la presente invención que se resumen previamente se incorporan en la presente memoria por referencia.

15 El proceso de la invención de la primera realización es versátil. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el proceso de la invención emplea tres o más olefinas polimerizables y dicho proceso de la invención prepara, y el copolímero de poliolefina es, un copolímero de poliolefina preparado por medio de copolimerización de tres o más olefina polimerizables. En otros ejemplos de la versatilidad del proceso de la invención de la primera realización, en algunas realizaciones, el proceso de la invención emplea un agente de control de peso molecular (por ejemplo, gas de hidrógeno) para preparar una poliolefina de peso molecular controlado (por ejemplo, un copolímero de poliolefina de peso molecular controlado) como se describe a continuación.

20 En algunas realizaciones, el proceso de la invención se puede adaptar como se describe a continuación para emplear de forma adicional una combinación de agente de lanzamiento de cadena (CSA) y un catalizador de polimerización selectivo de etileno que no es de la invención (es decir, un catalizador selectivo de etileno que no es de la invención) con un comonómero de olefina (C_3 - C_{40}) que es una alfa-olefina (C_3 - C_{40}). Estas realizaciones preferentemente preparan el copolímero de poliolefina como poli(alfa-olefina de etileno), especialmente un copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno) que tiene segmentos duros y blandos. Los segmentos blandos se preparan por medio del catalizador de la invención y los segmentos duros por medio del catalizador de polimerización selectivo de etileno que no es de la invención. El segmento duro es un segmento de polietileno y, en ocasiones, se denomina en la presente memoria segmento duro de polietileno.

25 En algunas realizaciones, el proceso de la invención se puede adaptar como se describe a continuación para preparar una mezcla que contiene copolímero de poliolefina.

30 La invención también contempla realizaciones del sistema de catalizador, en las que, por ejemplo, al menos un ingrediente adicional es el ingrediente (c) (es decir, etileno); ingrediente (d) (es decir, un comonómero de olefina (C_3 - C_{40})); un agente de control de peso molecular (por ejemplo, un CSA) como ingrediente (e); un catalizador de polimerización selectivo de etileno que no es de la invención como ingrediente (f); o una combinación de los mismos. Los ingredientes (d), (e) y (f) son como se describe a continuación. En algunas realizaciones, el menos un ingrediente adicional comprende el disolvente de alcano (C_2 - C_{40}) o cicloalcano (C_3 - C_{40}), en el que los ingredientes (a) y (b) están disueltos en el mismo.

35 En otros ejemplos de la versatilidad del proceso de la invención de la primera realización, el copolímero de poliolefina se puede separar, si se desea, de cualquier(cualesquiera) olefina(s) polimerizable(s) (no polimerizada) restante(s) por medios convencionales (por ejemplo, filtración/lavado del material de copolímero de poliolefina o separación o evaporación de la(s) olefina(s) polimerizable(s)). El proceso de la invención funciona con cualquier relación molar de dos o más olefinas polimerizables.

40 Además, las olefinas preparadas por medio del proceso de la invención típicamente contienen un grupo vinilo. La invención también contempla polímeros modificados preparados por medio de funcionalización, a través de medios conocidos, de dichos grupos vinílicos para proporcionar derivados de los mismos funcionalizados con grupo polar. Si se desea, los derivados funcionalizados con grupo polar pueden hacerse reaccionar con monómeros u oligómeros que reaccionan complementarios para formar copolímeros funcionalizados con grupo polar. En algunas realizaciones, la química de funcionalización es incompatible con los disolventes de hidrocarburo aromático o disolventes halogenados y es compatible con el disolvente de alcano (C_2 - C_{40}) o cicloalcano (C_3 - C_{40}).

45 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 del intervalo, para

definir un aspecto preferido o realización del intervalo. Cada intervalo de números incluye todos los números, tanto racionales como irracionales, subsumido dentro de ese intervalo (por ejemplo, el intervalo de 1 a 5 incluye, por ejemplo, 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 y 5).

5 Cualquier encabezamiento de la presente memoria se usa únicamente por motivos de conveniencia del lector y no limita, y no debería interpretarse como limitante, de la presente invención.

A menos que se diga lo contrario, la frase "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la tabla periódica oficial, versión de fecha 22 de Junio, 2007, publicada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). . También cualquier referencia a un Grupo o Grupos debe ser al Grupo o Grupos reflejados en la presente Tabla Periódica de los Elementos.

10 Cuando la invención, o una parte de la misma (por ejemplo, un elemento o etapa) se definen en la alternativa por medio de un grupo Markush que tiene dos o más miembros, la invención contempla realizaciones preferidas demasiado numerosas para citar en la presente memoria. Por motivos de conveniencia, dichas realizaciones preferidas se pueden determinar fácilmente por medio de (i) selección de cualquier miembro individual entre el grupo de Markush, limitando de este modo el alcance del grupo de Markush al miembro individual seleccionado del mismo; 15 o (ii) eliminación de cualquier miembro individual del grupo de Markush, limitando de este modo el grupo de Markush a uno cualquiera de los miembros restantes del mismo. En algunas realizaciones, el miembro seleccionado o que se elimina está basado en uno de los Ejemplos u otras especies de la presente invención descrita en la presente memoria.

20 Determinados grupos químicos no sustituidos o monómeros de olefina se describen en la presente memoria como que tienen un número máximo de 40 átomos de carbono (por ejemplo, hidrocarbilo (C₁-C₄₀) y heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)). El límite superior de cuarenta átomos de carbono de dichos grupos u olefinas es un límite superior práctico. No obstante, en algunas realizaciones, la invención contempla dichos grupos químicos no sustituidos que tienen un número máximo de átomos de carbono que es mayor de 40 (por ejemplo, 60, 100, 1000 o mayor de 1000).

25 La palabra "opcionalmente" significa "con o sin". Por ejemplo, "opcionalmente, un aditivo" significa con o sin un aditivo.

En un caso en el que exista un conflicto entre un nombre de compuesto y su estructura, la estructura prevalece.

En un caso en el que exista un conflicto entre un valor unitario que se cita sin paréntesis, por ejemplo, 2 pulgadas, y un valor unitario correspondiente que se cita entre paréntesis, por ejemplo, (5 centímetros), el valor unitario citado sin paréntesis prevalece.

30 Tal y como se usa en la presente memoria, "un", "una", "el" y "la" se usan siguiendo un término de extremo abierto tal como que comprende el significado de "al menos uno". 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 eliminarse de la frase para proporcionar otro aspecto o realización de la presente invención. En los primeros aspectos o realizaciones que emplean el término "aproximadamente", el significado de 35 "aproximadamente" puede quedar restringido a partir del contexto o de su uso. Preferentemente, "aproximadamente" significa de un 90 por ciento a un 100 por ciento del valor numérico, de un 100 por ciento a un 110 por ciento del valor numérico, o de un 90 por ciento a un 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 "comprender", "comprende" y similares (que son sinónimos de "incluir", "tener" y "caracterizado por") pueden sustituirse por las respectivas parcialmente cerradas "consistir esencialmente en", "consiste esencialmente en" y similares o las respectivas frases cerradas "consistir en", "consiste en" y similares, para proporcionar otro aspecto o realización de la presente invención. Las frases parcialmente cerradas tales como "consistir esencialmente en" y similares limitan el alcance de una reivindicación a materiales o etapas citados en la presente memoria y aquellas que no afectan materialmente a la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s) de la invención reivindicada. El término "caracterizable" es de extremo 45 abierto y significa que se puede distinguir.

En la presente solicitud, cuando se hace referencia a un listado anterior de elementos (por ejemplo, ingredientes), las frases "mezcla de los mismos", "combinación de los mismos" y similares, significan cualesquiera dos o más, incluyendo todos, los elementos listados. El término "o" usado en un listado de miembros, a menos que se afirme lo contrario, hace referencia a los miembros listados individualmente así como también en cualquier combinación, y 50 proporciona realizaciones adicionales que citan uno cualquiera de los miembros individuales (por ejemplo, en una realización que cita la frase "10 por ciento o más", el "o" proporciona otra realización que cita "10 por ciento" y otra realización que cita "más de 10 por ciento". El término "pluralidad" significa dos o más, en el que cada pluralidad se escoge de forma independiente a menos que se indique lo contrario. Los términos "primero", "segundo" etcétera sirven como medio apropiado de distinción entre dos o más elementos o limitaciones (por ejemplo, una primera silla y una segunda silla) y no implican cantidad u orden a menos que se indique de forma específica. Los símbolos "≤" y 55 "≥", respectivamente, significan menor o igual que y mayor o igual que. Los símbolos "<" y ">", respectivamente, significan menor que y mayor que.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "copolímero de bloques de poli(alfa olefina de etileno)" se usa de manera intercambiable en la presente memoria con las expresiones "copolímero de bloques de olefina", "OBC", "interpolímero de bloques de etileno/a-olefina" y "copolímero de bloques etileno/a-olefina". Los términos "alfa-olefina" y "α-olefina" se usan de manera intercambiable en la presente memoria. El término "etileno" significa eteno, es decir, $H_2C=CH_2$.

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de la invención emplea al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I), que se describe en la presente memoria usando la terminología de grupo químico convencional. Cuando se usa para describir determinados grupos químicos que contienen átomos de carbono (por ejemplo alquilo (C_1-C_{40})), la expresión entre paréntesis (C_1-C_{40}) y expresiones similares se pueden representar genéricamente por medio de la fórmula " (C_x-C_y) ", que 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 el que cada x e y , de forma independiente, es un número entero como se describe para el grupo químico. La versión de R^s sustituida del grupo químico puede contener más de x y átomos de carbono dependiendo de la naturaleza de R^s . De este modo, por ejemplo, un alquilo (C_1-C_{40}) no sustituido contiene de 1 a 40 átomos de carbono ($x=1$ e $y=40$). Cuando el grupo químico está sustituido por al menos un sustituyente R^s que contiene átomos de carbono, el grupo químico (C_x-C_y) sustituido puede comprender más de x y átomos de carbono totales; i.e., el número total de átomos de carbono del(de los) grupo(s) (C_x-C_y) químico(s) sustituido(s) que contiene(n) átomos de carbono es igual a y más la suma del número de átomos de carbono de cada uno de los sustituyente(s) que contiene(n) átomos de carbono. Se comprende 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 químicos (por ejemplo, X, L, R^{3a} , etc) del complejo de metal-ligando de fórmula (I) está sustituido, es decir, puede definirse sin el uso del sustituyente R^s . En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo de metal-ligando de fórmula (I) contiene de forma independiente al menos un sustituyente R^s . Preferentemente, teniendo en cuenta todos los grupos químicos, no hay más de un total de 20 R^s , más preferentemente no más de un total de 10 R^s , y aún más preferentemente no más de un total de 5 R^s en el complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R^s , cada R^s está unido, de forma independiente, al mismo grupo químico sustituido o a un grupo químico sustituido diferente. Cuando dos o más R^s se unen al mismo grupo químico, se unen, de forma independiente, al mismo átomo de carbono o heteroátomo, a un átomo de carbono o heteroátomo diferente, como puede ser el caso, en el mismo grupo químico hasta e incluyendo la per-sustitución del grupo químico.

El término "persustitución" significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido al átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto no sustituido o grupo funcional correspondiente, como puede ser el caso, se encuentra sustituido por un sustituyente (por ejemplo, R^s). El término "polisustitución" significa que cada uno de al menos dos, pero no todos, átomos de hidrógeno (H) unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un grupo funcional o compuesto no sustituido correspondiente, como puede ser el caso, está sustituido por un sustituyente (por ejemplo, R^s). En algunas realizaciones, al menos un R^s es sustitución de polifluoro o perfluoro. Para los presentes fines, la "sustitución de polifluoro" y la "sustitución de perfluoro" cuentan cada una como un sustituyente R^s . El término "poli" en la "sustitución de 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 sustituidos por un fluoro en el grupo químico sustituido. Preferentemente, "poli", tal y como se usa en la polisustitución o polifluorosustitución, significa dos sustituyentes (por ejemplo, dos átomos de flúor). El término "per" en "sustitución de perfluoro" significa que cada H unido a átomos de carbono de un grupo químico correspondiente está sustituido por un fluoro en el grupo químico sustituido. En algunas realizaciones, cada R^s está seleccionado, de manera independiente, entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno y uno cualquiera de sustitución de polifluoro, alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$ y $R_2NC(O)-$, alquilo (C_1-C_{18}). En algunas realizaciones, cada R^s está seleccionado, de forma independiente, entre alquilo (C_1-C_{18}) y una cualquiera de sustitución de polifluoro, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$ y $R_2NC(O)-$. En algunas realizaciones, cada R^s está seleccionado, de manera independiente, entre alquilo (C_1-C_{18}) y uno cualquiera de F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$ y $R_2NC(O)-$. En algunas realizaciones, dos R^s se toman juntos para formar un alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido. Aún más preferentemente, los sustituyentes R^s son, de manera independiente, alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido, F, alquileno (C_1-C_{18}) no sustituido o una combinación de los mismos; e incluso más preferentemente alquilo (C_1-C_8) no sustituido o alquileno (C_1-C_8) no sustituido. Los sustituyentes de alquileno (C_1-C_{18}) y alquileno (C_1-C_8) son especialmente útiles para formar grupos químicos sustituidos que son análogos bicíclicos o tricíclicos, como puede ser el caso, de los grupos químicos no sustituidos bicíclicos o monocíclicos correspondientes.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "hidrocarbilo (C_1-C_{40})" significa un radical de hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "hidrocarbilo (C_1-C_{40})" significa un di-radical de hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono, en el que el radical de hidrocarburo y el di-radical son, de manera independiente, aromáticos (6 átomos de carbono o más) o no aromáticos, saturados o insaturados, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclicos (incluyendo mono- y poli-cíclicos, policíclicos condensados y no condensados, incluyendo bicíclicos; 3 átomos de carbono o más) o acíclicos, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y di-radical de hidrocarburo es, de manera independiente, el mismo radical o di-radical u otro radical o di-radical, respectivamente, y está sustituido o no, de manera independiente, por al menos un R^s . Los radicales del di-radical pueden ser del

mismo tipo o de tipo diferente de átomos de carbono (por ejemplo, átomos de carbono tanto acíclicos saturados como un átomo de carbono acíclico y un átomo de carbono aromático). Otros grupos de hidrocarbilo e hidrocarbilenos (por ejemplo, hidrocarbilenos (C_2-C_{12})) se definen de forma análoga.

- 5 Preferentemente, el hidrocarbilo (C_1-C_{40}) es, de manera independiente, un alquilo (C_1-C_{40}) sustituido o no sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{40}), cicloalquil (C_3-C_{20})-alquilenos (C_1-C_{20}), arilo (C_6-C_{40}) o aril (C_6-C_{20})-alquilenos (C_1-C_{20}). Más preferentemente, cada uno de los grupos hidrocarbilo (C_1-C_{40}) tiene, de manera independiente, un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo (C_1-C_{20})) y aún más preferentemente un máximo de 12 átomos de carbono.

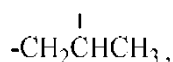
- 10 Las expresiones "alquilo (C_1-C_{40})" y "alquilo (C_1-C_{18})" significan un radical de hidrocarburo lineal o ramificado de 1 a 40 átomos de carbono o de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que está sustituido o no sustituido por al menos un R^S . Otros grupos alquilo (por ejemplo, alquilo (C_1-C_{12})) se definen de manera análoga. Preferentemente, alquilo (C_1-C_{40}) tiene un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, alquilo (C_1-C_{20})), más preferentemente 12 átomos de carbono, y aún más preferentemente 8 átomos de carbono. Los ejemplos de alquilo (C_1-C_{40}) no sustituido son alquilo (C_1-C_{20}) no sustituido; alquilo (C_1-C_{10}) no sustituido; alquilo (C_1-C_5) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 15 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Los ejemplos de alquilo (C_1-C_{40}) sustituido son alquilo (C_1-C_{20}) sustituido, alquilo (C_1-C_{10}) sustituido, trifluorometilo y alquilo (C_{45}). El alquilo (C_{45}) es, por ejemplo, alquilo ($C_{27-C_{40}}$) sustituido por un R^S , que es un alquilo (C_{18-C_5}), respectivamente. Preferentemente, cada alquilo (C_1-C_5), de manera independiente, es metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 2-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

- 20 La expresión "arilo (C_6-C_{40})" significa un radical de hidrocarburo aromático mono-, bi- o tricíclico sustituido (por al menos un R^S) o no sustituido, de 6 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 14, átomos de carbono de anillo, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en el que 1 anillo es aromático; al menos uno de los 2 o 3 anillos es aromático; y los 2 o 3 anillos, de manera independiente, son condensados o no condensados. Otros grupos arilo (por ejemplo arilo (C_6-C_{10})) se definen de manera análoga. Preferentemente, arilo (C_6-C_{40}) tiene un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, arilo (C_6-C_{20})), más preferentemente 18 átomos de carbono, aún más preferentemente 10 átomos de carbono, e incluso más preferentemente 6 átomos de carbono. Los ejemplos de arilo (C_6-C_{40}) no sustituido son arilo (C_6-C_{20}) no sustituido; arilo (C_6-C_{18}) no sustituido; fenilo; cicloalquil (C_3-C_6) fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indaceniilo; hexahidroindaceniilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Los ejemplos de arilo (C_6-C_{40}) sustituido son arilo (C_6-C_{20}) sustituido; arilo (C_6-C_{18}) sustituido; 2-alquil (C_1-C_5) fenilo; 2,4-bisalquil (C_1-C_5) fenilo; 2,4-bis[alquil(C_{20})]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-on-1-ilo.

- 35 La expresión "cicloalquilo (C_3-C_{40})" significa un radical de hidrocarburo cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que está sustituido o no sustituido por al menos un R^S . Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, alquilo (C_3-C_{12})) se definen de forma análoga. Preferentemente, cicloalquilo (C_3-C_{40}) tiene un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, cicloalquilo (C_3-C_{30})), más preferentemente 10 átomos de carbono y aún más preferentemente 6 átomos de carbono. Los ejemplos de cicloalquilo (C_3-C_{40}) son cicloalquilo (C_3-C_{20}) no sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{10}) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo y ciclodecilo. Ejemplos de cicloalquilo (C_3-C_{40}) sustituido son cicloalquilo (C_3-C_{20}) sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{10}) sustituido, ciclopentanon-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

- 40 Los ejemplos de hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) son arileno (C_6-C_{40}) sustituido, cicloalquilenos (C_3-C_{40}) y alquilenos (C_1-C_{40}) (por ejemplo, alquilenos (C_1-C_{20})). En algunas realizaciones, los di-radicales están sobre un átomo de carbono (por ejemplo, $-CH_2$) o sobre átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-diradicales), o están separados por uno, dos, etc. átomos de carbono que intervienen (por ejemplo, 1,3-diradicales, 1,4-diradicales, etc.). Se prefiere un alfa, omega-di-radical o un 1,2-, 1,3-, 1,4-diradical, y más preferentemente un 1,2-diradical. El alfa, omega-di-radical es un di-radical que tiene una cadena principal de carbono máxima entre carbonos radicales. Se prefiere más una versión de 1,2-diradical de arileno (C_6-C_{18}), cicloalquilenos (C_3-C_{20}) o alquilenos (C_2-C_{20}); una versión 1,3-diradical de arileno (C_6-C_{18}), cicloalquilenos (C_4-C_{20}) o alquilenos (C_3-C_{20}); arileno (C_6-C_{18}), cicloalquilenos (C_6-C_{20}) o alquilenos (C_4-C_{20}).

- 50 La expresión "alquilenos (C_1-C_{40})" significa un di-radical de cadena lineal o ramificada saturado (es decir, los radicales no están sobre átomos de anillo) de 1 a 40 átomos de carbono que está sustituido o no sustituido por al menos un R^S . Otros grupos alquilenos (por ejemplo alquilenos (C_1-C_{12})) se definen de forma análoga. Los ejemplos de alquilenos (C_1-C_{40}) no sustituido son alquilenos (C_1-C_{20}) no sustituido, incluyendo 1,2-alquilenos (C_2-C_{10}) no sustituido; 1,3-alquilenos (C_3-C_{10}); 1,4-alquilenos (C_4-C_{10}); $-CH_2$ -, $-CH_2CH_2$ -, $-(CH_2)_3$ -,



- 55 $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ -, $-(CH_2)_6$ -, $-(CH_2)_7$ -, $-(CH_2)_8$ - y $-(CH_2)_4C(H)(CH_3)$ -. Los ejemplos de alquilenos (C_1-C_{40}) sustituido son alquilenos (C_1-C_{20}) sustituido, $-CF_2$ -, $-C(O)$ - y $-(CH_2)_{14}C(CH_3)_2(CH_2)_5$ - (es decir, un 1,20-eicosileno normal sustituido con 6,6-dimetilo). Como se ha mencionado anteriormente, R^S se pueden tomar juntos para formar un alquilenos (C_1 -

C₁₈), los ejemplos de alquileo (C₁-C₄₀) sustituido también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.

La expresión "cicloalquileo (C₃-C₄₀)" significa un di-radical cíclico (es decir, los radicales están sobre átomos de anillo) de 3 a 40 átomos de carbono que está sustituido o no sustituido por al menos un R^s. Los ejemplos de cicloalquileo (C₃-C₄₀) no sustituido son 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno y 1,2-ciclohexileno. Los ejemplos de cicloalquileo (C₃-C₄₀) sustituido son 2-oxo-1,3-ciclopropileno y 1,2-dimetil-1,2-ciclohexileno.

La expresión "heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)" significa un radical de heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "heterohidrocarbilenio (C₁-C₄₀)" significa un di-radical de heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono, y cada heterohidrocarburo tiene, de forma independiente, al menos un heteroátomo B(R^C) O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), hidrocarbilo (C₁-C₁₈), cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido; R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o se encuentra ausente (por ejemplo, ausente cuando N comprende -N= o N sustituido con tri-carbono). Los radicales del di-radical pueden ser tipos iguales o diferentes de átomos (por ejemplo, ambos sobre átomos acíclicos saturados o uno sobre un átomo acíclico y uno sobre un átomo aromático). Otros grupos heterohidrocarbilo (por ejemplo, heterohidrocarbilo (C₁-C₁₂)) y heterohidrocarbilenio se definen de forma análoga. Preferentemente, el(los) heteroátomo(s) es(son) O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; P(R^P); o N(R^N). El radical de heterohidrocarburo y cada uno de los di-radicales de heterohidrocarburo está, de manera independiente, sobre un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferentemente está sobre un átomo de carbono cuando está unido a un heteroátomo de fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilenio. Cada heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) y heterohidrocarbilenio (C₁-C₄₀) está, de manera independiente, sustituido o no sustituido (por al menos un R^s), aromático o no aromático, saturado o no saturado, cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y poli-cíclico, policíclico condensado o no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos y cada uno es respectivamente igual o diferente del otro.

Preferentemente, el heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) es, de manera independiente, un heteroalquilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-B(R^C)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S(O)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-Ge(R^C)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-N(R^N)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-P(R^P)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-P(R^P)-alquileo (C₁-C₂₀)-S-, heterocicloalquilo (C₂-C₄₀), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-alquileo (C₁-C₂₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-heteroalquileo (C₁-C₁₉), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-heteroalquileo (C₁-C₂₀), heteroarilo (C₁-C₄₀), heteroaril (C₁-C₁₉)-alquileo (C₁-C₂₀), aril (C₆-C₂₀)-heteroalquileo (C₁-C₁₉) o heteroaril (C₁-C₁₉)-heteroalquileo (C₁-C₂₀). Más preferentemente, cada uno de los grupos anteriormente mencionados tiene un máximo de 20 átomos de carbono (sin incluir átomos de carbono de cualquier R^s).

La expresión "heteroarilo (C₁-C₄₀)" significa un radical de hidrocarburo, heteroaromático, mono-, bi- o tri-cíclico, sustituido (por al menos un R^s) o no sustituido de 1 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 4 heteroátomos, de 1 a 44 átomos de anillo totales, preferentemente de 5 a 10 átomos de anillo totales, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en el que el 1 anillo es heteroaromático; al menos uno de los anillos 2 o 3 es heteroaromático; y los 2 o 3 anillos, de manera independiente, son condensados o no condensados. Se definen otros grupos heteroarilo (por ejemplo, heteroarilo (C₁-C₁₂)) de forma análoga. El radical de hidrocarburo heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene de 1 a 4 átomos de carbono y de 4 a 1 heteroátomos, respectivamente, siendo cada heteroátomo O, S, N o P, y preferentemente O, S o N. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático de anillo de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 4 o 5 átomos de carbono y 2 o 1 heteroátomos, siendo los heteroátomos N o P, y preferentemente N. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático de anillo de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. Preferentemente, el radical de hidrocarburo heteroaromático bicíclico es un sistema de anillo 6,6- o 5,6-. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático bicíclico de sistema de anillo 5,6- condensado son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático de sistema de anillo 6,6- condensado son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. Preferentemente, el radical de hidrocarburo heteroaromático tricíclico es un sistema de anillo condensado 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6-; o 6,6,6-. Un ejemplo del sistema de anillo 5,6,5- condensado es 1,7-dihidropirrol[3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 5,6,6- condensado es 1H-benzof[*f*]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 6,5,6- condensado es 9H-carbazol-9-ilo, que también puede denominarse dibenzo-1H-pirrol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 6,5,6- condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del anillo 6,6,6- condensado es acridin-9-ilo. Los anillos de 5 y 6 miembros de los sistemas de anillo condensado 5,6-; 6,6-; 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6-; y 6,6,6- pueden ser, de forma independiente, como se ha descrito anteriormente para los anillos de 5 y 6 miembros, respectivamente, exceptuando cuando tienen lugar fusiones de anillo.

Los grupos heteroalquileo y heteroalquilo anteriormente mencionados son radicales y di-radicales de cadena lineal o ramificada saturada, respectivamente, que contienen (C₁-C₄₀) átomos de carbono, o menos átomos de carbono como puede ser el caso, y al menos un heteroátomo (hasta 4 heteroátomos), Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O) y S(O)₂ como R^s.

La expresión "heterocicloalquilo C₂-C₄₀") significa un di-radical cíclico (es decir, los radicales están sobre átomos de anillo) de 2 a 40 átomos de carbono y de 1 a 40 heteroátomos, como se ha descrito anteriormente, que está

sustituido o no sustituido por al menos un R^S . Los ejemplos de heterocicloalquilo (C_2-C_{40}) no sustituido son heterocicloalquilo (C_2-C_{20}) no sustituido, heterocicloalquilo (C_2-C_{10}) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tia-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

- 5 La expresión "átomo de halógeno" significa radical de átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o átomo de yodo (I). Preferentemente, cada átomo de halógeno, de forma independiente, es el radical Br, F o Cl, y más preferentemente el radical F o Cl. El término "haluro" significa anión de flúor (F^-), cloro (Cl^-), bromo (Br^-) o yodo (I^-). Preferentemente, el haluro es Cl^- o Br^- .

- 10 A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, el término "heteroátomo" significa O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), hidrocarbilo (C_1-C_{18}), cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido o se encuentra ausente (ausente cuando N comprende -N=).

- 15 Preferentemente, no existen enlaces O-O, S-S o O-S, diferentes de los enlaces O-S en un grupo funcional de di-radical S(O) o S(O)₂, en el complejo de metal-ligando de fórmula (I). Más preferentemente, no existen enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S o O-S, diferentes de los enlaces O-S en un grupo funcional de di-radical S(O) o S(O)₂, en el complejo de metal-ligando de fórmula (I).

- 20 El término "saturado" significa ausencia de enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono, y enlaces carbono-nitrógeno (en grupos que contienen heteroátomos), carbono-fósforo y enlaces dobles carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido por al menos un sustituyente R^S , puede estar presente o no al menos un enlace doble y/o enlace triple opcionalmente en los sustituyentes R^S . El término "saturado" significa que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono, enlace triple carbono-carbono, o (en grupos que contienen heteroátomo) enlaces dobles carbono-nitrógeno, carbono-fósforo o silicio carbono, sin incluir cualesquiera dobles enlaces que puedan estar presentes en los sustituyentes R^S , si los hubiera, o formalmente en los anillos (hetero)aromáticos, si los hubiera.

- 25 Las realizaciones de la invención contemplan el empleo de disolvente de alcano (C_2-C_{40}) o cicloalcano (C_3-C_{40}) como primero y segundo disolventes apróticos. Las realizaciones de la invención también contemplan mezclas de dos o más de los disolventes de alcano (C_2-C_{40}), dos o más disolventes de cicloalcano (C_3-C_{40}) o al menos un disolvente de alcano (C_2-C_{40}) y al menos un disolvente de cicloalcano (C_3-C_{40}). Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "alcano (C_2-C_{40})" significa un hidrocarburo no aromático, de cadena lineal o ramificada de 2 a 40 átomos de carbono. El alcano (C_2-C_{40}) está sustituido o no sustituido con 1 a 6 grupos cicloalquilo (C_3-C_{20}). Los ejemplos de alcano (C_2-C_{40}) son etano, propano, butano normal, pentano normal, hexano normal, heptano normal, octano normal, 2,2-dimetilhexano, nonano normal, decano normal, undecano normal, dodecano normal, alcano ($C_{13}-C_{40}$) normal y fluidos isoparafínicos. Preferentemente, el alcano (C_2-C_{40}) contiene al menos 5 átomos de carbono. Un ejemplo de alcano (C_2-C_{40}) sustituido es triciclohexilmetano. La expresión "cicloalcano (C_3-C_{40})" significa un hidrocarburo aromático bicíclico (C_5-C_{40}) o tricíclico (C_7-C_{40}) que no es aromático de 3 a 40, 5 a 40 o 7 a 40 átomos de carbono, respectivamente. El cicloalcano (C_3-C_{40}) está sustituido o no sustituido con 1 a 6 grupos alquilo (C_1-C_{20}). Preferentemente, el cicloalcano (C_3-C_{40}) es monocíclico. Los ejemplos de cicloalcano (C_3-C_{40}) monocíclico no sustituido son ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, cicloundecano, ciclododecano y monociclo ($C_{13}-C_{40}$) alcano. Un ejemplo de cicloalcano (C_3-C_{40}) monocíclico sustituido es metilciclohexano. Los ejemplos de cicloalcano (C_5-C_{40}) bicíclico no sustituido son decahidronaftileno y norbornano. Un ejemplo de cicloalcano (C_7-C_{40}) tricíclico no sustituido es tetrahydroantraceno.

- 45 En algunas realizaciones, el disolvente aromático o la mezcla de disolventes apróticos empleados por la invención consiste esencialmente en, y en algunas realizaciones consiste en, el(los) disolvente(s) de alcano (C_2-C_{40}) o cicloalcano (C_3-C_{40}). En algunas realizaciones, el(los) disolvente(s) de alcano (C_2-C_{40}) (por ejemplo, ISOPAR E, ISOPAR G, ISOPAR H, ISOPAR L, ISOPAR M o ISOPAR V, ExxonMobil Corporation, Irving, Texas, EE.UU.). En algunas realizaciones, el disolvente de cicloalcano (C_3-C_{40}) comprende un cicloalcano con sustitución de alquilo. En algunas realizaciones, el(los) disolvente(s) de alcano (C_2-C_{40}) o cicloalcano (C_3-C_{40}) tiene(n) un punto de ebullición o intervalo de destilación de acuerdo con ASTM-D86 a 101 kilopascales que es mayor que la temperatura de reacción. Preferentemente, las olefinas polimerizables se copolimerizan a una temperatura de reacción de 130°C a 250°C y el disolvente de alcano (C_2-C_{40}) comprende el fluido isoparafínico.

- 50 En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando de fórmula (I), el catalizador de la invención, o preferentemente ambos, se caracterizan por tener una solubilidad en el disolvente de alcano (C_2-C_{40}) o cicloalcano (C_3-C_{40}), preferentemente 1-octano, a 24°C de un 0,5 por ciento en peso (% en peso) o más, preferentemente de 1,0 % en peso o más, y aún más preferentemente de 2,0 % en peso o más.

- 55 En el complejo de metal-ligando de fórmula (I) y el ligando de fórmula (Q) se prefieren determinadas variables y grupos químicos n, M, X, L, Z, R^{3a} , R^{4a} , R^{3b} , R^{4b} , R^{5c} , R^{5f} , R^{5cc} , R^{5ff} , R^{6c} , R^{7c} , R^{6c} , R^{6d} , R^{7d} y R^{8d} , como las fórmulas permiten. Los ejemplos de dichos grupos preferidos se presentan a continuación.

En algunas realizaciones, M es un metal del Grupo 3. Los metales del Grupo 3 (símbolo), incluyendo lantánidos y actínidos, útiles en la presente invención son escandio (Sc), itrio (Y), los lantánidos (en ocasiones denominados

lantanoideos), especialmente lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), yterbio (Yb) y lutecio (Lu), y los actínidos estables (en ocasiones denominados actinoides), especialmente los isótopos estables de actinio (Ac), torio (Th) y uranio (U). Los actínidos inestables tales como protactinio (Pa), neptunio (Np), plutonio (Pu), americio (Am), curio (Cm), berkelio (Bk), californio (Cf), einstenio (Es), fermio (Fm), mendelevio (Md), nobelio (No) y laurencio (Lr) quedan excluidos de los actínidos útiles en la presente invención. Los metales del Grupo 3 preferidos son Sc e Y.

En algunas realizaciones M es un metal del Grupo 4, más preferentemente, titanio, circonio o hafnio, aún más preferentemente circonio o hafnio e incluso más preferentemente M es hafnio. En algunas realizaciones M es circonio. En algunas realizaciones M es titanio. Los metales del Grupo 4 preferidos son los que están en un estado de oxidación formal de +3 o +4, más preferentemente de +4. Para los fines de la presente invención, se excluye ruterfordio (Rf) de los metales del Grupo 4 útiles en la presente invención.

En algunas realizaciones M es un metal del Grupo 5. Los metales del Grupo 5 útiles en la presente invención son vanadio (V), niobio (Nb) y tántalo (Ta). Para los fines de la presente invención, se excluye dubnio (Db) de los metales del Grupo 5 útiles en la presente invención.

En algunas realizaciones, M es un metal del Grupo 6. Los metales del Grupo 6 útiles en la presente invención son cromo (Cr), molibdeno (Mo) y tungsteno (W). Para los fines de la presente invención, se excluye seaborgio (Sg) de los metales del Grupo 6 útiles en la presente invención.

En algunas realizaciones M está en un estado de oxidación formal de +2. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación +3. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación formal de +4. En algunas realizaciones M está en un estado de oxidación formal de +5. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación formal de +6. La invención contempla cualquier combinación de un M preferido y un estado de oxidación formal preferido. Un estado de oxidación formal preferido del metal del Grupo 3 es +3. Un estado de oxidación formal preferido del metal del grupo 4 es +2 o +4. Un estado de oxidación formal preferido del metal del Grupo 5 es +3 o +5.

Generalmente, los grupos X no son críticos. Se prefiere/n determinado/s X. En algunas realizaciones, cada X es, de manera independiente, el ligando monodentado. Cuando existen dos o más ligandos monodentados X, preferentemente cada X es el mismo. En algunas realizaciones, el ligando monodentado es el ligando monoaniónico. El ligando monodentado tiene un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico, de forma preferente e independiente, es hidruro, carbanión de hidrocarbilo (C_1-C_{40}), carbanión de heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, sulfato, $HC(O)O^-$, hidrocarbilo (C_1-C_{40}) $C(O)O^-$, $HC(O)N(H)^-$, hidrocarbilo (C_1-C_{40}) $C(O)N(H)^-$, hidrocarbilo (C_1-C_{40}) $C(O)N(\text{hidrocarbilo } (C_1-C_{20}))^-$, $R^K R^L B^-$, $R^K R^L N^-$, $R^K O^-$, $R^K S^-$, $R^K R^L P^-$ o $R^M R^K R^L Si^-$, en las que cada R^K , R^L y R^M , de manera independiente, es hidrógeno, hidrocarbilo (C_1-C_{40}) o heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) o R^K y R^L están juntos para formar un hidrocarbilo (C_2-C_{40}) o heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) y R^M es como se ha definido con anterioridad. Preferentemente, cada ligando monoaniónico es un carbanión hidrocarbilo (C_1-C_{40}) o haluro.

En algunas realizaciones, al menos un ligando monodentado X es, de manera independiente, el ligando neutro. Preferentemente, el ligando neutro es un grupo de base de Lewis neutra que es $R^X NR^K R^L$, $R^K OR^L$, $R^K SR^L$ o $R^X PR^K R^L$, en los que cada R^X es, de manera independiente, hidrógeno, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), $[\text{hidrocarbilo } (C_1-C_{10})]_3 Si$, $[\text{hidrocarbilo } (C_1-C_{10})]_3 Si \text{hidrocarbilo } (C_1-C_{10})$ o heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) y cada R^K y R^L es, de manera independiente, como se ha definido con anterioridad.

Cuando n es 2 o más, algunas realizaciones contemplan una combinación de X monodentado que comprende el ligando monoaniónico y el ligando neutro. En algunas realizaciones, cada X es un ligando monodentado que, de manera independiente, es un átomo de halógeno (haluro), hidrocarbilo (C_1-C_{20}) no sustituido (carbanión), hidrocarbilo (C_1-C_{20}) $C(O)O^-$ (no sustituido) o $R^K R^L N^-$ en la que cada uno de R^K y R^L es, de manera independiente, un hidrocarbilo (C_1-C_{20}) no sustituido. En algunas realizaciones, cada ligando X monodentado es un átomo de cloro (cloruro, hidrocarbilo (C_1-C_{10}) (carbanión) (por ejemplo, carbanión de alquilo (C_1-C_6) o bencilo), hidrocarbilo (C_1-C_{10}) $C(O)O^-$ no sustituido, o $R^K R^L N^-$ en la que cada uno de R^K y R^L es, de manera independiente, un hidrocarbilo (C_1-C_{10}) no sustituido.

En algunas realizaciones, existen al menos dos X y los X se toman juntos para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. Preferentemente, el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula $(R^D)_2 C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)_2$, en la que cada R^D es de manera independiente, H, alquilo (C_1-C_6) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un mono-ligando (base de Lewis) monoaniónico. Preferentemente, el mono-ligando (base de Lewis) monoaniónico es un 1,3-dionato de fórmula (D): $R^E-C(O^-)=CH-C(=O)-R^E$ (D), en la que cada R^D es, de manera independiente, H, alquilo (C_1-C_6) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando dianiónico. El ligando dianiónico tiene un estado de oxidación formal neto de -2. Preferentemente, cada ligando dianiónico es de manera independiente carbonato, oxalato, (es decir, $-O_2CC(O)O^-$), dicarbanión de hidrocarbilo (C_2-C_{40}), dianión de heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) (por ejemplo, monocarbanión o dicarbanión o monoanión de heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), monoanión de nitrógeno), fosfato o sulfato.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "carbonato" significa una sustancia iónica que consiste en cero o un catión Q^x y un anión de fórmula empírica CO_3^{-2} , presentando la sustancia iónica una carga total de -1 o -2. El término "nitrato" significa una sustancia iónica que consiste en un anión de fórmula empírica NO_3^- , presentando la sustancia catiónica una carga total de -1. El término "oxalato" significa una sustancia iónica que consiste en cero o un catión Q^x y un anión de fórmula empírica $-OC(O)C(O)O^-$, presentando la sustancia iónica una carga total de -1 o -2. El término "fosfato" significa una sustancia iónica que consiste en cero, uno o dos cationes Q^x y un anión de fórmula empírica PO_4^{-3} , presentando la sustancia iónica una carga -1, -2 o -3. El término "sulfato" significa una sustancia iónica que consiste en cero a un catión Q^x y un anión de fórmula empírica SO_4^{-2} , presentando la sustancia iónica una carga total de -1 o -2. En cada una de las sustancias iónicas, preferentemente Q^x es de manera independiente un catión inorgánico de átomo de hidrógeno, litio, sodio, potasio, calcio o magnesio, que incluye semi-calcio y semi-magnesio.

Como se ha comentado previamente, el número y la carga (neutra, monoaniónica, dianiónica) de X se escogen dependiendo del estado de oxidación formal de M, de forma que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) sea, completamente, neutro. El n entero indica el número de X. En algunas realizaciones, n es 0 y hay 0 X. En algunas realizaciones, n es 1 y hay 1 X. En algunas realizaciones n es 2 y hay 2 X. En algunas realizaciones n es 3 y hay 3 X. En algunas realizaciones n es 4 y hay 4 X. En algunas realizaciones n es 5 y hay 5 X. Preferentemente, n es 2 o 3 y al menos dos X, de manera independiente, son ligandos monodentados monoaniónicos y un tercer X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones n es 2 y cada uno de los dos X, de manera independiente, es un ligando monodentado aniónico, más preferentemente el mismo ligando monodentado monoaniónico, y aún más preferentemente M es hafnio en un estado de oxidación +4, n es 2, y cada uno de los dos X es el mismo ligando monodentado monoaniónico. En algunas realizaciones, n es 2 y dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es 2,2-dimetil-2-silapropano-1,3-diilo o 1,3-butadieno.

En algunas realizaciones, cada X es el mismo, en el que cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2,-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; o cloro. En algunas realizaciones, n es 2 y cada X es el mismo.

En algunas realizaciones, al menos dos X son diferentes. En algunas realizaciones, cada uno de los al menos dos X son diferentes de metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2,-dimetilopropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; y cloro. En algunas realizaciones, al menos un X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2,-; trimetilsililmetilo; fenilo; o cloro; y otro X es el ligando monodentado neutro.

Más preferentemente, X y n son, de manera independiente, como se define en uno cualquiera de los Ejemplos descritos a continuación en la sección EJEMPLOS DE LA PRESENTE INVENCION.

Se prefieren determinados grupos Z de la fórmula (I). En algunas realizaciones, cada Z es diferente. En algunas realizaciones, un Z es O y un Z es Nhidrocarbilo (C_1-C_{40}) (por ejemplo, NCH_3). En algunas realizaciones, un Z es O y un Z es S. En algunas realizaciones un Z es S y un Z es Nhidrocarbilo (C_1-C_{40}) (por ejemplo, NCH_3). En algunas realizaciones, cada Z es el mismo. En algunas realizaciones cada Z es O. En algunas realizaciones cada Z es S. En algunas realizaciones cada Z es Nhidrocarbilo(C_1-C_{40}) (por ejemplo, NCH_3). En algunas realizaciones al menos uno, y en algunas realizaciones cada Z es Phidrocarbilo (C_1-C_{40}) (por ejemplo, PCH_3).

Se prefiere un determinado grupo L de fórmula (I). En algunas realizaciones, L es hidrocarbilenos (C_1-C_{40}), y más preferentemente el hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) que comprende una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 7 átomos de carbono a 12 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I), y aún más preferentemente el hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) que comprende una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono que une los átomos Z de fórmula (I). Preferentemente, la parte que comprende la cadena principal de enlazador de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono del hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) de L comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos de carbono a 5 átomos de carbono, y más preferentemente de 3 átomos de carbono a 4 átomos de carbono que unen los átomos Z de fórmula (I) a los cuales se une L. En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal de enlazador de 1 átomo de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2$ o $C(=O)$). En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2-$ o $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$). En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal de enlazador de 3 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH_2-$; $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$; $-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)-$; $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$; 1,3-ciclopentan-diilo; o 1,3-ciclohexan-diilo. (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$; $-CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2-$; 1,2-bis(metilen)ciclohexano; o 2,3-bis(metilen)-biciclo[2.2.2]octano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal de enlazador de 5 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o 1,3-bis(metilen)ciclohexano). En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal de enlazador de 6 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o 1,2-bis(etilen)ciclohexano).

Preferentemente, L es hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) y el hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) de L es hidrocarbilenos (C_2-C_{12}) y más preferentemente hidrocarbilenos (C_3-C_8). En algunas realizaciones, el hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) es un alquilenos (C_1-C_{40}) no sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) es un alquilenos (C_1-C_{40}) sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) es un cicloalquilenos (C_3-C_{40}) sustituido o un cicloalquilenos (C_3-C_{40}) no

sustituido, en el que cada sustituyente es, de manera independiente, R^s , en el que preferentemente el R^s es, de manera independiente, alquilo (C_1-C_4).

En algunas realizaciones, L es alquileo (C_1-C_{40}) sustituido, y más preferentemente L es un alquileo (C_1-C_{40}) no sustituido, y aún más preferentemente el alquileo (C_1-C_{40}) no sustituido es $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, cis $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, trans $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o $-CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2-$. En algunas realizaciones, L es alquileo (C_1-C_{40}) sustituido, y más preferentemente L es un alquilen (C_1-C_{40})-alquileo (C_1-C_{40}) sustituido, y aún más preferentemente el alquilen (C_1-C_{40})-alquileo (C_1-C_{40}) sustituido es trans,1,2-bis(metilen)ciclopentano, cis-1,2-bis(metilen)ciclopentano, trans-1,2-bis(metilen)ciclohexano o cis-1,2-bis(metilen)ciclohexano. En algunas realizaciones el alquileo (C_1-C_{40}) - alquileo (C_1-C_{40}) sustituido es exo-2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano o exo-2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano. En algunas realizaciones, L es cicloalquileo (C_3-C_{40}) no sustituido, y más preferentemente L es cis-1,3-ciclopentan-diilo o cis-1,3-ciclohexan-diilo. En algunas realizaciones, L es cicloalquileo (C_3-C_{40}) y más preferentemente L es un alquilen (C_1-C_{40}) - cicloalquileo (C_3-C_{40}) sustituido, y aún más preferentemente L es alquilen (C_1-C_{40}) -cicloalquileo (C_3-C_{40}) sustituido que es exo-biciclo[2.2.2]octan-2,3-diilo. En algunas realizaciones L es $-CH_2CH_2-$, en otras realizaciones $-CH_2CH_2CH_2-$, en otras realizaciones cis $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, en otras realizaciones trans $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, en otras realizaciones $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ en otras realizaciones $-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)-$, en otras realizaciones $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$, en otras realizaciones $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, en otras realizaciones $-CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2-$, en otras realizaciones trans-1,2-bis(metilen)ciclopentano, en otras realizaciones cis-1,2-bis(metilen)ciclopentano, en otras realizaciones trans-1,2-bis(metilen)ciclohexano, en otras realizaciones cis-1,2-bis(metilen)ciclohexano, en otras realizaciones cis-1,3-ciclopentano-diilo, en otras realizaciones cis-1,3-ciclohexan-diilo, en otras realizaciones exo-2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano, y en otras realizaciones exo-2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano.

En algunas realizaciones, L es heterohidrocarbilen (C_1-C_{40}) y más preferentemente el heterohidrocarbilen (C_1-C_{40}) que comprende una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 7 a 12 átomos de carbono que une los átomos Z de la fórmula (I), y aún más preferentemente, el heterohidrocarbilen (C_1-C_{40}) que comprende una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 1 a 6 átomos de carbono que une los átomos Z de la fórmula (I). Preferentemente, la parte que comprende la cadena principal de enlazador de 1 a 6 átomos del heterohidrocarbilen (C_1-C_{40}) de L comprende una cadena principal de enlazador de 2 a 5 átomos, y más preferentemente de 3 a 4 átomos, que une los átomos Z de la fórmula (I) a los cuales se une L. En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal de enlazador de 1 átomo (por ejemplo, L es $-CH(OCH_3)-$ o $-Si(CH_3)_2-$). En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos (por ejemplo, L es $-CH_2CH(OCH_3)-$ o $-CH_2Si(CH_3)_2-$). En algunas realizaciones, L comprende una cadena principal de enlazador de 3 átomos (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2CH(OCH_3)-$, $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$ o $-CH_2Ge(CH_3)_2CH_2-$). El " $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$ " puede hacer referencia en la presente memoria a un 1,3-diradical de 2,2-dimetil-2-silapropano. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal de enlazador de 4 átomos (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2OCH_2-$ o $-CH_2P(CH_3)CH_2CH_2-$). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal de enlazador de 5 átomos (por ejemplo, L es $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ o $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal de enlazador de 6 átomos (por ejemplo L es $-CH_2CH_2C(OCH_3)_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2S(O)_2CH_2CH_2-$ o $-CH_2CH_2S(O)CH_2CH_2CH_2-$). En algunas realizaciones cada uno de los 1 a 6 átomos de la cadena principal de enlazador de 1 a 6 átomos es un átomo de carbono (estando el(los) heteroátomo(s) de heterohidrocarbilen (C_1-C_{40}) en alguna parte de la presente memoria). En algunas realizaciones uno de los 1 a 6 átomos de la cadena principal de enlazador de 1 a 6 átomos es un heteroátomo y el resto de los 1 a 6 átomos, si los hubiera, son átomos de carbono. En algunas realizaciones, dos de los 2 a 6 átomos de la cadena principal de enlazador de 2 a 6 átomos son, de forma independiente, heteroátomos y el resto de los 2 a 6 átomos, si los hubiera, son átomos de carbono. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el $Si(R^C)_2$. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el O. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el S(O). En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es $S(O)_2$. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es $P(R^P)$. En algunas realizaciones al menos un heteroátomo es $N(R^N)$. Preferentemente, no existen enlaces O-O, S-S o O-S, diferentes de los enlaces O-S en el grupo funcional de di-radical S(O) o $S(O)_2$, en -Z-L-Z-. Más preferentemente, no existen enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S o O-S, diferentes de los enlaces O-S en el grupo funcional di-radical S(O) o $S(O)_2$, en -Z-L-Z-. Preferentemente, el heterohidrocarbilen (C_1-C_{40}) es heterohidrocarbilen (C_1-C_{11}), y más preferentemente heterohidrocarbilen (C_1-C_7). En algunas realizaciones L es heterohidrocarbilen (C_1-C_7), y el heterohidrocarbilen (C_1-C_7) de L es $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$; $-CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$; o $CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilen (C_1-C_7) de L es $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$, en otras realizaciones $-CH_2Si(CH_2CH_3)_2CH_2-$, en otras realizaciones $-CH_2Si(isopropil)_2CH_2-$, en otras realizaciones $-CH_2Si(tetrametilen)CH_2-$ y en otras realizaciones $-CH_2Si(pentametilen)CH_2-$. El $-CH_2Si(tetrametilen)CH_2-$ se denomina 1-silaciclopentan-1,1-dimetileno. El $-CH_2Si(pentametilen)CH_2-$ se denomina 1-silaciclohexan-1,1-dimetileno.

Más preferentemente, L se define en una cualquiera de los Ejemplos descritos anteriormente en la sección Ejemplos de la Presente Invención.

Se prefieren determinados grupos R^{3a} y R^{3b} . En algunas realizaciones, cada uno de R^{3a} y R^{3b} , de manera independiente, es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) o átomo de halógeno. En algunas realizaciones, cada uno de R^{3a} y R^{3b} , de manera independiente, es hidrocarbilo (C_1-C_{20}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{20}) o átomo de halógeno. En algunas realizaciones cada uno de R^{3a} y R^{3b} , de manera independiente, es un hidrocarbilo

(C₁-C₁₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₁₀) o un átomo de halógeno. En algunas realizaciones, cada uno de R^{3a} y R^{3b}, de manera independiente, es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o un átomo de halógeno. En algunas realizaciones, al menos uno de R^{3a} y R^{3b} es hidrocarbilo (C₁-C₄₀). En algunas realizaciones al menos uno, preferentemente ambos de R^{3a} y R^{3b} es un átomo de halógeno, más preferentemente un átomo de flúor o un átomo de cloro, y aún más preferentemente un átomo de flúor. En algunas realizaciones, cada uno de R^{3a} y R^{3b}, de manera independiente, es un hidrocarbilo (C₁-C₆), heterohidrocarbilo (C₁-C₅), átomo de flúor o átomo de cloro. En algunas realizaciones, cada uno de R^{3a} y R^{3b}, de manera independiente, es alquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), heteroalquilo (C₁-C₆), átomo de flúor o átomo de cloro. En algunas realizaciones del complejo de metal-ligando de fórmula (I), cada uno de R^{3a} y R^{3b}, de manera independiente, es un metilo; etilo; propilo (preferentemente, 2-propilo); butilo (preferentemente, 1,1-dimetiletilo); trifluorometilo; ciclopropilo; -NH₂; N,N-dietilamino; ciano; nitro; metoxi; átomo de flúor o átomo de cloro. En algunas realizaciones del complejo de metal-ligando de fórmula (I), cada uno de R^{3a} y R^{3b}, de manera independiente, es un metilo; etilo; propilo (preferentemente, 2-propilo); butilo (preferentemente, 1,1-dimetiletilo); átomo de flúor o átomo de cloro. En algunas realizaciones, R^{3a} y R^{3b}, son iguales uno a otro. En otras realizaciones R^{3a} y R^{3b} son diferentes uno de otro. En algunas realizaciones del complejo de metal-ligando de fórmula (I) cada uno de R^{3a} y R^{3b} es metilo; etilo; 2-propilo; 1,1-dimetiletilo; trifluorometilo; átomo de halógeno; ciano; nitro; metoxi; -NH₂; o dimetilamino. Más preferentemente, R^{3a} y R^{3b}, de manera independiente, se definen en uno cualquiera de los Ejemplos descritos a continuación en la sección Ejemplos de la Presente Invención.

Se prefieren determinados grupos R^{4a} y R^{4b}. En algunas realizaciones, cada uno de R^{4a} y R^{4b} es un átomo de hidrógeno. En algunas realizaciones, al menos uno y en algunas realizaciones cada uno de R^{4a} y R^{4b}, de manera independiente, es como se ha definido previamente para R^{3a}. Más preferentemente, R^{4a} y R^{4b}, de manera independiente, se definen en uno cualquiera de los Ejemplos descritos a continuación en la sección Ejemplos de la Presente Invención.

Se prefieren determinados grupos R^{5c} a R^{5ff}. En algunas realizaciones, R^{5c} y R^{5f} son iguales y, de manera independiente, R^{5cc} y R^{5ff} son iguales. En algunas realizaciones R^{5c} y R^{5f} son respectivamente el mismo que R^{5cc} y R^{5ff}. En otras realizaciones, al menos uno de R^{5c} y R^{5f} es diferente del respectivo R^{5cc} y R^{5ff}. En algunas realizaciones, al menos R^{5c} y R^{5cc} no son átomos de hidrógeno; más preferentemente cada uno de R^{5c}, R^{5cc}, R^{5f} y R^{5ff} no son átomos de hidrógeno; aún más preferentemente, cada uno de R^{5c}, R^{5cc}, R^{5f} y R^{5ff} no son átomos de hidrógeno y R^{5c} y R^{5cc} son iguales y R^{5f} y R^{5ff} son iguales; incluso más preferentemente, cada uno de R^{5c}, R^{5cc}, R^{5f} y R^{5ff} no son átomos de hidrógeno y R^{5c}, R^{5cc}, R^{5f} y R^{5ff} son iguales. Más preferentemente, cada uno de R^{5c} a R^{5ff}, de manera independiente, es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀). Preferentemente, el hidrocarbilo (C₁-C₄₀) de R^{5c} a R^{5ff}, de manera independiente, es hidrocarbilo (C₂-C₂₀); más preferentemente alquilo (C₂-C₁₀), fenilo o fenilo sustituido con alquilo; aún más preferentemente alquilo (C₂-C₈) o fenilo; e incluso más alquilo (C₄-C₈). En algunas realizaciones, cada uno de R^{5c} a R^{5ff}, de manera independiente, es bromo; ciano; metilo; etilo; o propilo (preferentemente isopropilo). En algunas realizaciones, cada uno de R^{5c} a R^{5ff}, de manera independiente, es butilo (preferentemente 1-butilo o, más preferentemente, butilo terciario); pentilo (preferentemente, 1,1-dimetilpropan-1-ilo); hexilo (preferentemente, 1,1-dimetilbutan-1-ilo); heptilo (preferentemente, 1,1-dimetilpentan-1-ilo); octilo (preferentemente, 1,1-dimetilhexan-1-ilo o 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo (es decir, octilo terciario, (CH₃)₃CCH₂C(CH₃)₂-). En algunas realizaciones R^{5c} a R^{5ff} se definen como en uno cualquiera de los Ejemplos descritos a continuación en la sección de Ejemplos de la Presente Invención.

Se prefieren determinados grupos R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d}. En algunas realizaciones, cada uno de R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d} es un átomo de hidrógeno. En algunas realizaciones, cada uno de R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d}, de manera independiente, es un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); o un átomo de halógeno. En algunas realizaciones, uno de R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d}, de manera independiente, es hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); o un átomo de halógeno, y cada uno de los restantes R^{6c}, R^{8c}, R^{6d}, y R^{8d} es un átomo de hidrógeno. En algunas realizaciones, al menos uno de R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d} es un hidrocarbilo (C₄-C₄₀) y el resto, si los hubiera, de R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d} es un hidrocarbilo (C₄-C₄₀) o un átomo de hidrógeno. En algunas realizaciones, dos o más de R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d}, de manera independiente, es hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); o átomo de halógeno, y cada uno de los restantes, si los hubiera, de R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d} es un átomo de hidrógeno. En algunas realizaciones, al menos uno de R^{6c} y R^{8c} o al menos uno de R^{6d} y R^{8d}, y en algunas realizaciones al menos uno de R^{6c} y R^{8c} y al menos uno de R^{6d} y R^{8d} es flúor; ciano; metilo; etilo; propilo (preferentemente isopropilo); o butilo (preferentemente, 1-butilo o, más preferentemente butilo terciario). Más preferentemente, R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d}, de manera independiente, se definen como en uno cualquiera de los Ejemplos descritos a continuación en la sección de Ejemplos de la Presente Invención.

En algunas realizaciones, cada uno de R^{4a}, R^{4b}, R^{6c}, R^{8c}, R^{6d} y R^{8d} es un átomo de hidrógeno.

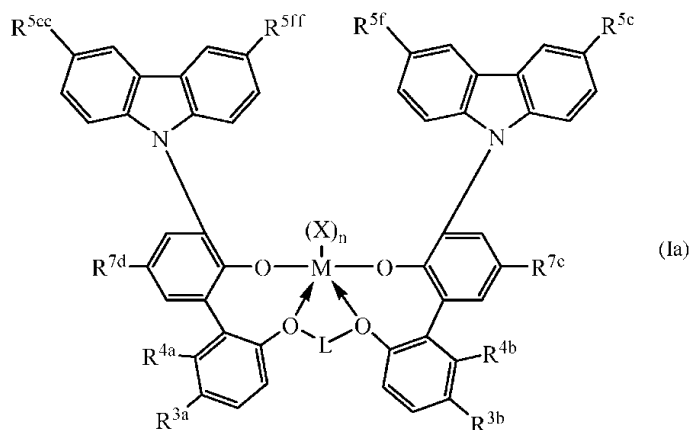
Se prefieren determinados grupos R^{7c} y R^{7d}. En algunas realizaciones, al menos uno, y preferentemente cada uno, de R^{7c} y R^{7d}, de manera independiente, es hidrocarbilo (C₁-C₄₀), más preferentemente hidrocarbilo (C₂-C₄₀), aún más preferentemente hidrocarbilo (C₄-C₄₀), e incluso más preferentemente hidrocarbilo (C₄-C₁₀) e incluso más preferentemente hidrocarbilo (C₄-C₈), cuyas realizaciones resultan especialmente preferidas cuando se emplea el catalizador de la invención en las realizaciones a temperatura elevada del proceso de la invención. En algunas realizaciones, al menos uno, y en algunas de dichas realizaciones, cada uno de R^{7c} y R^{7d}, de manera independiente, es heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); o átomo de halógeno, más preferentemente, heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), aún más preferentemente heterohidrocarbilo (C₄-C₄₀), e incluso más preferentemente, heterohidrocarbilo

(C₄-C₈). En algunas realizaciones, cada uno de R^{7c} y R^{7d}, de manera independiente, es un átomo de halógeno o alquilo (C₂-C₄₀), más preferentemente, un alquilo (C₂-C₁₂), aún más preferentemente, alquilo (C₄-C₁₀), e incluso más preferentemente alquilo (C₄-C₁₀). En algunas realizaciones, cada uno de R^{7c} y R^{7d}, de manera independiente, es bromo; ciano; metilo; etilo; o propilo (preferentemente isopropilo). En algunas realizaciones, cada uno de R^{7c} y R^{7d}, de manera independiente, es butilo (preferentemente 1-butilo o, más preferentemente, butilo terciario); pentilo (preferentemente, 1,1-dimetilpropan-1-ilo); hexilo (preferentemente, 1,1-dimetilbutan-1-ilo); heptilo (preferentemente, 1,1-dimetilpentan-1-ilo); octilo (preferentemente, 1,1-dimetilhexan-1-ilo o 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo, o más preferentemente 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo (es decir, octilo terciario, (CH₃)₃CCH₂C(CH₃)₂-). En algunas realizaciones cada uno de R^{7c} y R^{7d}, de manera independiente, es metilo, butilo terciario o 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo (es decir, (CH₃)₃CCH₂C(CH₃)₂-). En algunas realizaciones, R^{7c} y R^{7d} son iguales uno a otro. Preferentemente, cada uno de R^{7c} y R^{7d} es 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo. En algunas realizaciones R^{7c} y R^{7d} son diferentes uno de otro. Más preferentemente, R^{7c} y R^{7d}, de manera independiente, se definen como en una cualquiera de los Ejemplos descritos a continuación en la sección Ejemplos de la Presente Invención.

En algunas realizaciones, al menos uno, y en otras realizaciones, cada uno de R^{7c} y R^{7d} es un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R^{6c} y R^{8c} es como se ha definido anteriormente para R^{7c} y al menos uno de R^{6d} y R^{8d} es como se ha definido previamente para R^{7d}. Preferentemente, dos de R^{6c} a R^{8c} son átomos de hidrógeno y dos de R^{6d} a R^{8d} son átomos de hidrógeno, y el resto de R^{6c} a R^{8c} y R^{6d} a R^{8d} son como se define previamente para R^{7c} y R^{7d}, respectivamente.

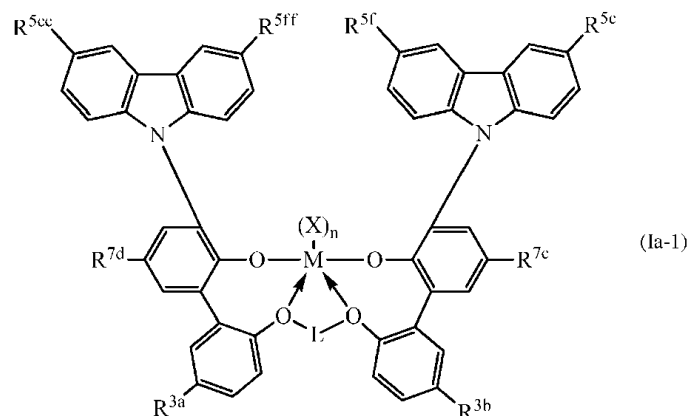
En algunas realizaciones, cada hidrocarbilo, de forma independiente, es un alquilo (C₁-C₁₂) y cada átomo de halógeno es, de manera independiente, un átomo de flúor o un átomo de cloro.

Se prefieren determinadas combinaciones de n, M, X, L, Z, R^{3a}, R^{4a}, R^{3b}, R^{4b}, R^{5c}, R^{5f}, R^{5cc}, R^{5ff}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d} y R^{8d}, como permiten las fórmulas. En algunas realizaciones, en el complejo metal-ligando de fórmula (I), Z es O. En dichas realizaciones, resulta más preferido un complejo de metal-ligando de fórmula (Ia):



en la que M, X, L, R^{3a}, R^{4a}, R^{3b} y R^{4b} son como se ha definido con anterioridad; R^{7c} y R^{7d} son, de forma independiente, hidrocarbilo (C₄-C₄₀); y cada uno de R^{5c}, R^{5f}, R^{5cc} y R^{5ff} no es un átomo de hidrógeno sino que es como se ha definido con anterioridad. Preferentemente, cada uno de R^{5c}, R^{5f}, R^{5cc} y R^{5ff}, de manera independiente, es un alquilo (C₁-C₁₂), fenilo o fenilo sustituido con alquilo (C₁-C₁₂).

En algunas realizaciones, en el complejo de metal ligando de fórmula (I), cada Z es O y R^{4a} y R^{4b} son átomos de hidrógeno. En dichas realizaciones, se prefiere más un complejo de metal-ligando de fórmula (Ia-1):



en la que M, X, L, R^{3a} y R^{3b} son como se ha definido con anterioridad; R^{7c} y R^{7d} son, de forma independiente, hidrocarbilo (C₄-C₄₀); y cada uno de R^{5c}, R^{5f}, R^{5cc} y R^{5ff} no es un átomo de hidrógeno sino que es como se ha definido con anterioridad. Preferentemente, cada uno de R^{5c}, R^{5f}, R^{5cc} y R^{5ff}, de manera independiente, es un alquilo (C₁-C₁₂), fenilo o fenilo sustituido con alquilo (C₁-C₁₂).

5 Se prefieren determinados M, X, L, R^{3a}, R^{4a}, R^{3b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d} y R^{8d} (como puede ser el caso) y combinaciones de los mismos (como puede ser el caso) en el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (Ia) a (Ia-1) como se prefieren para el complejo de metal-ligando de fórmula (I). A continuación se muestran ejemplos de dichas realizaciones. En el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmula (Ia) a (Ia-1), preferentemente M es el metal del Grupo 4, más preferentemente hafnio o circonio, y aún más preferentemente hafnio. Preferentemente, cada X es un ligando monodentado. En algunas realizaciones del complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmula (Ia) a (Ia-1), n es 2 o 3 y al menos dos X, de manera independiente, son ligandos monodentados monoaniónicos y el tercer X, si estuviera presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones, L es -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, 1,2-bis(metilen)ciclohexano o -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-. En algunas realizaciones, cada uno de R^{3a} y R^{3b}, de manera independiente, es metilo; etilo; propilo (preferentemente, 2-propilo); butilo (preferentemente, 1,1-dimetiletilo); mono-, di-, o trifluorometilo; metoxi; etoxi; 1-metiletoxi; mono-, di-, o trifluorometoxi; átomo de halógeno; ciano; nitro; -NH₂; dimetilamino; aziridin-1-ilo; o ciclopropilo. En algunas realizaciones, cada uno de R^{7c} y R^{7d}, de manera independiente, es alquilo (C₄-C₈). En algunas realizaciones, cada alquilo (C₁-C₁₂), de manera independiente, es metilo; etilo; propilo (preferentemente, 2-propilo); butilo (preferentemente, 1,1-dimetiletilo); alquilo (C₄-C₈); o un alquilo (C₅-C₁₂); y cada átomo de halógeno es, de manera independiente, un átomo de flúor o un átomo de cloro. En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es un complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (Ia) a (Ia-1) exceptuando que cada Z que es O está sustituido por Z que es S. En algunas realizaciones el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (Ia) a (Ia-1) excepto que Z que es O está sustituido por Z que es hidrocarbilo N(C₁-C₄₀) (por ejemplo, PCH₃). En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (Ia) a (Ia-1) exceptuando que cada Z que es O está sustituido por Z que es Phidrocarbilo (C₁-C₄₀) (por ejemplo, PCH₃).

Se prefieren determinados M, X, L, R^{3a}, R^{4a}, R^{3b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d}, R^{8d} y R^{9a}, R^{10a}, R^{11a}, R^{9b}, R^{10b}, R^{11b}, R^{9aa}, R^{10aa}, R^{11aa}, R^{9bb}, R^{10bb} y R^{11bb} (como puede ser el caso) y combinaciones de los mismos en el ligando de fórmula (Q), ya que se prefieren para el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmula (Ia) a (Ia-1). En algunas realizaciones el ligando de fórmula (Q) corresponde a un análogo dideshidro del complejo de metal-ligando de fórmula (Ia) a (Ia-1), (es decir, un ligando de fórmula (Qa) a (Qa-1), respectivamente, en el que M y X se han suprimido y H se ha añadido a cada oxígeno de fenolato, en la que existen dos átomos de oxígeno de fenolato en la fórmula (I), estando unido cada oxígeno de fenolato a M por medio de un enlace mostrado por la línea recta "-"). En algunas realizaciones, la invención es el ligando de fórmula (Q). En algunas realizaciones, la invención es la sal metálica del Grupo 1 o 2 del ligando de fórmula (Q). La sal metálica del Grupo 1 o 2 incluye sales monometálicas, sales bimetálicas y sales semimetálicas. Los ejemplos de sal monometálica son Na(Q-H) y [CaOH](Q-H), en la que "Q-H" significa un ligando monodesprotonado de fórmula (Q) que tiene una carga formal de -1. Los ejemplos de sales bimetálicas son Na₂(Q-2H) y K₂(Q-2H), en la que "Q-2H" significa un ligando doblemente desprotonado (es decir, dideshidro) de fórmula (Q) que tiene carga formal de -2. Los ejemplos de sales semimetálicas son Ca(Q-H)₂ y Mg(Q-H)₂.

Se puede preparar o sintetizar la sal metálica del Grupo 1 o 2 del ligando de fórmula (Q) a través de medios convencionales. Por ejemplo, la sal metálica del Grupo 1 o 2 de ligando de fórmula (Q) se puede preparar por medio de contacto del ligando de fórmula (Q) con de uno a dos equivalentes de una base metálica del Grupo 1 o 2 tal como, por ejemplo, un alcóxido metálico del Grupo 1 o 2, hidróxido metálico, bicarbonato metálico o carbonato metálico. Preferentemente, el contacto se lleva a cabo en un disolvente polar aprótico (por ejemplo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetona o una mezcla de los mismos), un disolvente polar prótico (por ejemplo, metanol, agua o una mezcla de los mismos) o una mezcla de los mismos. Alternativamente, la sal metálica del Grupo 1 o 2 se puede preparar directamente in situ sin requerir el ácido conjugado que es el ligando de fórmula (Q). La sal metálica del Grupo 1 o 2 del ligando de fórmula (Q) se puede reconvertir en el ligando de fórmula (Q) (es decir, convertirse de nuevo en su forma de ácido conjugado) a través de medios convencionales tal como, por ejemplo, acidificando con un ácido (por ejemplo, ácido acético o ácido clorhídrico) una mezcla de disolución de sal metálica del Grupo 1 o 2 del ligando de fórmula (Q) en un disolvente polar. El ligando de fórmula (Q), o la sal metálica del Grupo 1 o 2 del mismo, se puede aislar fácilmente por medio de técnicas de convención (por ejemplo, extracción, cristalización, precipitación o cromatografía).

La síntesis de algunos de los ligandos (por ejemplo, el ligando de fórmula (Q)) empleados para preparar los complejos de metal-ligando de fórmula (I) puede utilizar materiales de partida, intermedios, o productos de reacción que contengan más de un grupo funcional reactivo. Durante las reacciones químicas, se puede proteger un grupo funcional reactivo frente a reacciones secundarias no deseadas por medio de un grupo protector que da lugar al grupo funcional sustancialmente inerte frente a las condiciones de reacción empleadas. Se introduce un grupo protector de forma selectiva en un material de partida o intermedio antes de llevar a cabo la etapa de reacción para la cual se requiere el grupo protector. Una vez que no se requiere más el grupo protector, se puede retirar. Se encuentra dentro de la experiencia en la técnica, el hecho de introducir grupos protectores durante una síntesis y

posteriormente proceder a su retirada. Los procedimientos para la introducción y retirada de grupos protectores se conocen, por ejemplo, en *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed., Greene T. W. y Wuts P.G., Wiley-Interscience, Nueva York, 1999. Los siguientes restos son ejemplos de grupos protectores que se pueden utilizar para proteger grupos amino, hidroxilo u otros grupos funcionales: grupos acilo carboxílicos, tales como por ejemplo, formilo, acetilo y trifluoroacetilo; grupos alcoxicarbonilo tales como, por ejemplo, etoxicarbonilo, terc-butoxicarbonilo (BOC), β,β,β -tricloroetoxicarbonilo (TCEC) y β -yodoetoxicarbonilo; grupos aralcoxicarbonilo tales como, por ejemplo, benciloxicarbonilo (CBZ), para metoxibenciloxicarbonilo y 9-fluorenilmetiloxicarbonilo (Fmoc); grupos trialkilsililo tales como, por ejemplo, trimetilsililo (TMS) y terc-butildimetilsililo (TBDMS); y otros grupos tales como, por ejemplo, trifenilmetilo (trilito), tetrahidropropanilo, viniloxicarbonilo, orto-nitrofenilsulfenilo, difenilfosfinilo, para-toluensulfonilo (Ts), mesilo, trifluorometanosulfonilo, metoximetilo y bencilo. Los ejemplos de procedimientos para la retirada de grupos protectores incluyen hidrogenolisis de grupos CBZ, usando, gas de hidrógeno a aproximadamente 3,4 atmósferas en presencia de un catalizador de hidrogenación tal como paladio al 10 % sobre carbono, acidolisis de grupos BOCM o MOM usando, por ejemplo, ácido clorhídrico en diclorometano o ácido trifluoroacético (TFA) en diclorometano, reacción de grupos sililo con iones fluoruro, y escisión reductora de grupos TCEC con metal de cinc.

La invención contempla la preparación del complejo de metal-ligando de fórmula (I) y ligandos de fórmula (Q) por medio de cualquier método apropiado. El método de preparación no es crítico. Preferentemente, el método emplea un enfoque de síntesis convergente que implica el acoplamiento de dos intermedios primarios juntos. Los procedimientos ilustrativos se describen a continuación y se muestran en las Figuras 1 a 4.

Un procedimiento ilustrativo para la preparación de un primer intermedio primario de fórmula útil en la síntesis convergente se muestra en la Figura 1. En la Figura 1, el primer intermedio primario es de fórmula (a5). La preparación del primer intermedio primario (a5) parte con la reacción de sustitución aromática electrófila de fenol (a1) con una fuente de un grupo saliente LG, en el que LG es, por ejemplo, Br o I, para proporcionar un fenol funcionalizado (a2). Dependiendo de R^4 particular empleado en la Figura 1, fenol (a1) se encuentra disponible a partir de suministradores comerciales o se puede preparar por medio de una persona experta en la técnica. La fuente del grupo saliente LG-Y puede ser, por ejemplo, Br_2 , N-bromosuccinimida (NBS), o I_2 . Si se desea, el Br_2 y I_2 se pueden preparar in situ, como por medio de un procedimiento descrito a continuación en determinadas preparaciones. El oxígeno del fenol funcionalizado (a2) se puede proteger posteriormente con un grupo protector hidroxilo, PG, tal como, por ejemplo, un metoximetilo o tetrahidropiran-2-ilmetilo, para formar un fenol protegido (a3), que también tiene el grupo saliente LG. El fenol protegido (a3) se puede acoplar con una fuente de R^5 (por ejemplo, una fuente de hidrocarbilo (C_1 - C_{40}) o heterohidrocarbilo (C_1 - C_{40})) tal como, por ejemplo, R^5 -H (a4) por medio de una reacción de acoplamiento de arilo para preparar un primer intermedio primario (a5). Dichas reacciones de acoplamiento de arilo se conocen para una diversidad de tipos de fuente de R^5 e incluyen reacciones de arilación de nitrógeno con mediación de cobre en las que el H de R^5 -H (a4) se une a un átomo de nitrógeno de R^5 , especialmente un átomo de nitrógeno de un grupo heteroarilo; y reacciones de arilación de carbono con mediación de paladio en las que H de R^5 -H (a4) está unido a un átomo de carbono de alqueno, alquino o aromático de R^5 . Las reacciones descritas en la Figura 1, preferentemente, se llevan a cabo en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro tal como, por ejemplo, éter dietílico, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, éter dimetílico de dietilenglicol, o una de sus combinaciones y a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente $-78^\circ C$ a aproximadamente $200^\circ C$. Preferentemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

Un proceso ilustrativo para preparar un segundo intermedio primario útil en la síntesis convergente se muestra en la Figura 2. En la Figura 2, el segundo intermedio primario es de fórmula (a4). La preparación del segundo intermedio primario de fórmula (a4) comienza con una reacción de sustitución aromática electrófila de fenol (b1) con una fuente de un grupo saliente LG, en la que LG es, por ejemplo, Br o I, para proporcionar un fenol funcionalizado (b2). Por separado, una reacción de sustitución aromática electrófila de fenol (b1a) con la fuente del grupo saliente LG proporciona un fenol funcionalizado (b2a). La fuente del grupo saliente LG-Y puede ser la misma que se ha descrito previamente para la Figura 1, dependiendo del R^3 particular empleado en la Figura 2, el fenol (b1) se encuentra disponible a partir de suministradores comerciales o se puede preparar fácilmente por parte de la persona experta en la técnica. Se puede hacer reaccionar un equivalente molar (equivalente molar), más o menos, de fenol funcionalizado (b2) y un equivalente molar, más o menos, de fenol funcionalizado (b2) juntos con una fuente de enlazador L, en el que la fuente es LG^L-L-LG^L (b3), en la que L es como se ha definido para la fórmula (I), para proporcionar el segundo intermedio primario (b4). LG^L son grupos salientes apropiados para experimentar desplazamiento en una reacción de sustitución nucleófila por un fenol o un anión de fenolato. Los ejemplos de LG^L apropiados son bromuro, yoduro, trifluorometanosulfonato, tosilato y trifluoroacetato. Las reacciones descritas en la Figura 2, preferentemente, se llevan a cabo en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro tal como, por ejemplo, éter dietílico, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, éter dimetílico de etilenglicol o una combinación de los mismos y a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente $-78^\circ C$ a aproximadamente $200^\circ C$. La preparación del segundo intermedio primario (b4) también se puede llevar a cabo en disolventes orgánicos polares tales como, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, etanol, una mezcla de los mismos, y mezclas de los mismos que contienen agua. Preferentemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

Un proceso ilustrativo para la preparación del ligando de fórmula (Q) a partir de los intermedios primarios primero y segundo se muestra en la Figura 3. En la Figura 3, la preparación del ligando de fórmula (Q) comienza con un doble

acoplamiento de Suzuki de un primer intermedio primario (a5) (preparado como se muestra en la Figura 1) con un segundo intermedio primario (b4) (preparado como se muestra en la Figura 2), para proporcionar un análogo con doble protección de PG del ligando de fórmula (Q) (no mostrado), seguido de doble desprotección del análogo con doble protección de PG del ligando de fórmula (Q) que retira ambos grupos protectores PG del mismo para proporcionar el ligando de fórmula (Q). Las reacciones mostradas en la Figura 3, preferentemente, se llevan a cabo en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro tal como, por ejemplo, éter dietílico, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, éter dimetílico de dietilen glicol o una combinación de los mismos, y a una temperatura dentro del intervalo de -78°C a 200°C. La reacción de doble desprotección también se puede llevar a cabo en disolventes orgánicos polares tales como, por ejemplo, ácido acético, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, etanol, una mezcla de los mismos, y mezclas de los mismos que contienen agua y preferentemente, de forma adicional, empleando un agente desprotector tal como, por ejemplo, un ácido (por ejemplo HCl en etanol o ácido trifluoroacético en cloruro de metileno), una reacción de hidrogenólisis (por ejemplo, cuando PG es, por ejemplo, bencilo o CBZ) empleando un gas de hidrógeno o un catalizador de paladio. Preferentemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

Un procedimiento ilustrativo para preparar el complejo de metal-ligando de fórmula (I) a partir del ligando de fórmula (Q) se muestra en la Figura 4. En la Figura 4, la preparación del complejo de metal-ligando de fórmula (I) implica hacer reaccionar el ligando de fórmula (Q) (preparado según se muestra en la Figura 3) con una fuente o fuentes de M y X como se muestra, por ejemplo, en las Opciones A a D. En la opción A, el compuesto de fórmula (Q) se somete a doble desprotonación con una base no nucleófila para proporcionar bisfenolato in situ (no mostrado), que posteriormente se somete a reacción con un haluro metálico tal como $M(Cl)_4$, en el que M es Zr, Hf o Ti, seguido de reacción del complejo de metal-ligando resultante con un compuesto organometálico tal como, por ejemplo, un organolitio (X-Li) o un reactivo de Grignard (X-MgBr) (o un organosodio (X-Na) o un organopotasio (X-K)), en el que X es como se ha definido anteriormente para proporcionar el compuesto de fórmula (I). Alternativamente en la opción B, el compuesto de fórmula (Q) reacciona con un compuesto de metal-amido $M(NR^K R^L)_4$ en el que R^K y R^L son como se ha definido previamente en la fórmula (I) para proporcionar un intermedio in situ (no mostrado), que posteriormente reacciona con el compuesto organometálico X-Li o X-MgBr (por ejemplo, un organolitio o reactivo de Grignard) para proporcionar el compuesto de fórmula (I). En otra opción C, el compuesto de fórmula (Q) reacciona con un compuesto organometálico $M(X)_4$ para proporcionar el compuesto de fórmula (I). En otra opción alternativa D, el compuesto de fórmula (Q) reacciona con el haluro metálico tal como $M(Cl)_4$, seguido de reacción del complejo de metal-ligando resultante con 4 equivalentes molares del compuesto organometálico X-Li o X-MgBr tal como, por ejemplo, bromuro de metil litio o metil magnesio para proporcionar el compuesto de fórmula (I). Las reacciones descritas en la Figura 4, preferentemente, se llevan a cabo en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro tal como, por ejemplo, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, éter dimetílico de dietilen glicol o una combinación de los mismos a una temperatura dentro del intervalo de -78°C a 200°C. Preferentemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

La invención contempla procedimientos de preparación del complejo de metal-ligando de fórmula (I) y ligandos de fórmula (Q) diferentes de los procedimientos previamente descritos ilustrados en las Figuras 1 a 4. Dichos procedimientos se conocen fácilmente por parte del experto en la técnica a la vista de las consideraciones descritas en la presente memoria. Los ejemplos de dichos procedimientos son los que se adaptan fácilmente a partir de los procedimientos del documento US 7.060.848 B2.

Volviendo al catalizador de la invención, como se ha mencionado anteriormente, el proceso de la invención emplea cantidades catalíticas del catalizador de la invención. Cuando se emplea más de un catalizador en el proceso de la invención, cada catalizador se emplea, de manera independiente, en una cantidad catalítica. La expresión "cantidad catalítica" significa menos de la cantidad estequiométrica, basado en el número de moles de un reaccionante estequiométrico limitante del rendimiento de producto empleado en el proceso de la invención. En el proceso de la invención, el reaccionante estequiométrico limitante de producto del catalizador de la invención típicamente es una olefina polimerizable (por ejemplo, un monómero de olefina limitante del rendimiento de producto tal como un comonómero de olefina o etileno, con tal de que la cantidad molar del mismo sea baja). La cantidad catalítica también es igual o mayor que una cantidad mínima del complejo de metal-ligando de fórmula (I) que es necesaria para que se forme al menos parte del producto de la reacción catalizada y se pueda detectar (por ejemplo, mediante espectrometría de masas). La cantidad catalítica mínima preferentemente es de 0,001 por ciento en moles del número de moles de un reaccionante estequiométrico limitante de producto. Preferentemente, la cantidad catalítica real es mayor que la cantidad catalítica mínima. Más preferentemente, la cantidad catalítica del complejo de metal-ligando de fórmula (I) usado para preparar el catalizador de la invención es de un 0,01 % en moles a un 50 % en moles de la olefina polimerizable limitante del rendimiento del producto. Más preferentemente, la cantidad catalítica del complejo de metal-ligando de fórmula (I) es al menos un 0,05 % en moles del mismo, y aún más preferentemente al menos un 0,1 % del mismo. También más preferentemente, la cantidad catalítica del complejo de metal-ligando de fórmula (I) es de un 40 % en moles o menos, y aún más preferentemente un 35 % en moles o menos.

Preferentemente, el catalizador de la invención se caracteriza por tener una eficiencia mínima de catalizador o mayor. La eficiencia de catalizador se calcula dividiendo el número de gramos de copolímero de poliolefina entre el número total de gramos de M metálico de ingrediente (a) empleado (es decir, un metal M de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I)) (es decir, eficiencia de catalizador = g de copolímero de poliolefina preparados/g de M metal del(de los) complejo(s) de metal-ligando de fórmula (I) empleados). Cuando se determina la eficiencia de

catalizador, preferentemente el proceso de la invención de la primera realización emplea etileno como olefina polimerizable a una presión de 450 libras por pulgada cuadrada (psi, 3,4 megaPascales (MPa)); 125 gramos de 1-octeno como segunda olefina polimerizable (es decir, el comonomero de olefina); una temperatura de reacción de 190°C; 0,10 micromoles (μmol) del complejo de metal-ligando de fórmula (I); 0,12 μmol del cocatalizador de activación, tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio ($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, abreviado como BOMATPB); 1,0 μmol de otro co-catalizador de activación que es un metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio-3A (MMAO-3A); gas de hidrógeno; y disolvente de tolueno (o alcanos mixtos o cicloalcano), de acuerdo con el procedimiento experimental descrito a continuación. Cuando se determina de esta manera, un catalizador de la invención particularmente preferido es uno que se caracteriza por tener una eficiencia de catalizador de más de 350.000 y más preferentemente más de 390.000. Cuando se determina empleando el procedimiento de polimerización de etileno/1-octeno descrito a continuación exceptuando el uso de 460 psi de etileno; 250 gramos de 1-octeno; 0,14 μmol del complejo de metal-ligando de fórmula (I); 0,154 μmol de BOMATPB; 10 μmol de MMAO-3A; y una temperatura de reacción de 170°C, un catalizador de la invención particularmente preferido es uno que se caracteriza por tener una eficiencia de catalizador mayor de 1.700.000 y más preferentemente mayor de 1.800.000. Cuando se determina empleando el procedimiento de polimerización de etileno/1-buteno descrito a continuación, un catalizador de la invención particularmente preferido es uno que se caracteriza por tener una eficiencia de catalizador mayor de 1.000.000, y más preferentemente mayor de 1.900.000. Cuando se determina empleando el procedimiento de etileno/propeno/etilideno norborneno descrito a continuación, un catalizador de la invención particularmente preferido es uno que se caracteriza por tener una eficiencia de catalizador mayor de 390.000, más preferentemente mayor de 440.000, aún más preferentemente mayor de 650.000 e incluso más preferentemente mayor de 850.000. Más preferentemente, la eficiencia del catalizador se define como en uno cualquiera de los Ejemplos descritos en la sección Ejemplos de la Presente Invención.

La invención se puede usar de forma satisfactoria a cualquier temperatura de reacción eficaz, siendo el intervalo práctico de temperatura eficaz de 30°C a 300°C. El catalizador de la invención, es especialmente útil para polimerizaciones a temperatura de reacción elevada de olefinas polimerizables. La expresión "temperatura de reacción" significa el grado de calentamiento o enfriamiento de una mezcla de polimerización. En algunas realizaciones, las olefinas polimerizables se polimerizan en el proceso de la invención de la primera realización a una temperatura de reacción de 30°C a 250°C. En la práctica, se prefiere una temperatura de reacción de 120°C a 250°C para optimizar el producto copolimérico de poliolefina y otros parámetros de reacción. En algunas realizaciones, las olefinas polimerizables se polimerizan en el proceso de la invención de la primera realización a una temperatura de reacción de 130°C o más, en otras realizaciones a 150°C o más, en otras realizaciones a 170°C o más, y en otras realizaciones a 190°C o más. En algunas realizaciones, una temperatura de reacción superior apropiada para la polimerización de olefinas polimerizables es de 300°C, en otras realizaciones de 250°C o menos, y en otras realizaciones de 220°C o menos. En algunas realizaciones del proceso de la invención de la primera realización, las olefinas polimerizables se polimerizan a una temperatura de reacción preferida de 150°C a 250°C. La invención contempla realizaciones, en las que se puede usar una temperatura de reacción que sea mayor o menor que las temperaturas de reacción anteriores, dependiendo de las circunstancias particulares. Los ejemplos de dichas circunstancias son la reactividad del catalizador, olefina(s) polimerizable(s) o una combinación de los mismos; el complejo particular de metal-ligando de fórmula (I), cocatalizador(es) de activación o una combinación empleada de los mismos; cantidad empleada de complejo de metal-ligando de fórmula (I); concentración de reaccionantes; presencia o ausencia de aditivos de reacción tales como el agente de control de peso molecular anteriormente mencionado, catalizador adicional o una combinación de los mismos; posición a lo largo del coordinado de reacción (por ejemplo, en el proceso de temperatura de reacción variable); presencia o ausencia de disolvente; tiempo de reacción deseado; y configuración del reactor empleado (por ejemplo, flujo continuo o por lotes; tanque agitado o no). Más preferentemente, la temperatura de reacción es como se ha definido en uno cualquiera de los Ejemplos de polimerización descritos a continuación en la sección de Ejemplos de la Presente Invención.

En algunas realizaciones, el catalizador de la invención, el sistema de catalizador o la composición, o ambos comprenden además un disolvente aprótico (por ejemplo, como en forma solvatada de catalizador de la invención), diluyentes (descritos a continuación) o una combinación de los mismos, como se describe en la presente memoria. En otras realizaciones, el catalizador de la invención comprende un dispersante, por ejemplo, un elastómero, preferentemente disuelto en el diluyente. En estas realizaciones, el catalizador de la invención comprende preferentemente un catalizador homogéneo.

Como se ha mencionado anteriormente, además del catalizador de la invención, en algunas realizaciones de la invención el proceso de la invención emplea el agente de control de peso molecular como ingrediente (e). Estas denominadas realizaciones de control de peso molecular preparan la poliolefina de peso molecular controlado (por ejemplo, copolímero de poliolefina de peso molecular controlado). Los ejemplos de agentes de control de peso molecular son agentes de lanzamiento de cadena tales como compuestos de trialquil aluminio y gas de hidrógeno (H_2).

En algunas realizaciones, el catalizador de la invención se caracteriza por ser un catalizador prolífico de polimerización de olefinas. Es decir, en dichas realizaciones, el catalizador de la invención se caracteriza por tener una selectividad relativa mayor para la polimerización de la alfa-olefina ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) polimerizable anteriormente mencionada con respecto a la polimerización de etileno que los catalizadores selectivos de etileno que no son de la invención mencionados con anterioridad. El catalizador selectivo de etileno que no es de la invención polimeriza

etileno en presencia de alfa-olefina (C₃-C₄₀) para preparar el copolímero de poli(alfa-olefina de etileno) y, preferentemente, el copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno). Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que el hecho de que ambos anillos de éter fenílicos de la fórmula (I) no están sustituidos en las posiciones de anillo entre un Z y R^{3a} y el otro Z y R^{3b} permite al catalizador de la invención adoptar una conformación que es responsable de la actividad catalítica prolífica del catalizador de la invención en dichas realizaciones.

Las realizaciones en las cuales el catalizador de la invención es el catalizador prolífico de polimerización de olefinas, el catalizador de la invención es útil para copolimerizar etileno y la alfa-olefina (C₃-C₄₀) y se puede caracterizar por presentar preferentemente la relación de reactividad anteriormente mencionada menor de 20 ($r_1 < 20$). El grado de incorporación de comonomero de olefina al copolímero de poliolefina está inversamente correlacionado con el valor de r_1 , de forma que cuanto menor es el valor de r_1 , mayor es el grado de incorporación de comonomero y viceversa. Se considera que un valor de r_1 menor de 20 es un grado elevado de incorporación de comonomero. Se considera que un valor de r_1 mayor de 30 es un grado bajo de incorporación de comonomero. En algunas realizaciones, r_1 es 15 o menos. En otras realizaciones, r_1 es 12 o menos. En otras realizaciones r_1 es menor de 12.

Para los copolímeros producidos por medio de un catalizador concreto, las cantidades relativas de comonomero y monómero en el copolímero y además la composición del copolímero se determinan por medio de las velocidades de reacción relativas de comonomero y monómero. Matemáticamente, la relación molar de comonomero con respecto a monómero viene dada por

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(\frac{[\text{comonomero}]}{[\text{monómero}]} \right)_{\text{polimero}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

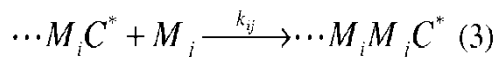
En este caso R_{p2} y R_{p1} son las velocidades de polimerización de comonomero y monómero, respectivamente, y F_2 y F_1 son las fracciones molares de cada uno en el copolímero. Debido a que $F_1 + F_2 = 1$ es posible reordenar esta ecuación según

$$F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

Las velocidades de polimerización individuales de comonomero y monómero son típicamente funciones complejas de temperatura de reacción, catalizador empleado y concentraciones de monómero/comonomero. En el límite debido a que la concentración de comonomero en el medio de reacción disminuye hasta cero, R_{p2} disminuye a cero, F_2 se convierte en cero y el polímero consiste en monómero puro. En el caso limitante de que no haya monómero en el reactor, R_{p1} se hace cero y F_2 es uno (con la condición de que el comonomero pueda polimerizar solo).

Para la mayoría de los catalizadores homogéneos, la relación de comonomero con respecto a monómero en el reactor determina en gran medida la composición de polímero tal y como viene determinada de acuerdo con cualquier Modelo de Copolimerización Terminal o el Modelo de Copolimerización Penúltima.

Para los copolímeros aleatorios en los cuales la identidad del monómero último insertado dicta la velocidad a la cual se insertan los monómeros posteriores, se emplea el modelo de copolimerización terminal. En este modelo, las reacciones de inserción son del tipo



donde C^* representa el catalizador, M_i representa monómero i , y k_{ij} es la velocidad constante que tiene la ecuación de velocidad

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\dots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

La fracción molar de comonomero ($i=2$) en el medio de reacción se define por medio de la ecuación:

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

Una ecuación simplificada para la composición de comonomero se puede obtener como se divulga en George Odian, Principles of Polymerization, Segunda Edición, John Wiley and Sons, 1970, como se muestra a continuación:

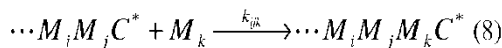
$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6).$$

A partir de esta ecuación, la fracción molar de comonomero en el polímero únicamente depende de la fracción molar de comonomero en el medio de reacción y dos relaciones de reactividad dependientes en términos de constantes de velocidad de inserción como:

5

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7).$$

Alternativamente, en el modelo de copolimerización penúltima, las identidades de los dos últimos monómeros insertados en la cadena polimérica dictan la velocidad de la inserción monomérica posterior. Las reacciones de polimerización son de la forma



10 y las ecuaciones de velocidad individuales son:

$$R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j = C^*] [M_k] \quad (9).$$

El contenido de comonomero se puede calcular (de nuevo como se divulga en George Odian, mencionado anteriormente,) como:

$$\frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

15 en la que X se define como:

$$X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (11)$$

y las relaciones de reactividad se definen como:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}} \end{aligned} \quad (12).$$

20 Para este modelo así como la composición polimérica es una función únicamente de las relaciones de reactividad dependientes de la temperatura y la fracción molar de comonomero en el reactor, también se cumple lo mismo cuando la inserción de monómero o comonomero pueda tener lugar o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

25 Las relaciones de reactividad para su uso en los modelos anteriores se pueden predecir usando técnicas teóricas bien conocidas o pueden proceder empíricamente de datos de polimerización reales. Las técnicas teóricas apropiadas se divulgan, por ejemplo, en B. G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics, Tercera Edición, Prentice-Hall, 1999 y en Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, Chemical Engineering Science, 1972, pp 1197-1203. Se pueden usar programas de soporte lógico disponibles comercialmente para contribuir a calcular las relaciones de reactividad a partir de los datos obtenidos por vía experimental. Un ejemplo de dicho soporte lógico es *Aspen Plus* de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 EE.UU.

30 En realizaciones del proceso de la invención que emplean el catalizador de la invención como catalizador prolífico de polimerización de olefinas, el proceso además emplea etileno, la alfa-olefina (C₃-C₄₀), y una combinación de un agente de lanzamiento de cadena y el catalizador de polimerización selectivo de etileno que no es de la invención. El catalizador de polimerización selectivo de etileno que no es de la invención se caracteriza por tener una relación de reactividad r₁ mayor de 20, preferentemente mayor de 30, y más preferentemente mayor de 50. En el caso de las denominadas realizaciones de lanzamiento de cadena del proceso de la invención, el agente de lanzamiento de cadena (CSA) es el ingrediente (e) anteriormente mencionado y el catalizador de polimerización selectivo de etileno

que no es de la invención es el ingrediente (f) anteriormente mencionado. Si se desea, en algunas de dichas realizaciones, el agente de control de peso molecular (por ejemplo, gas de hidrógeno) también se puede emplear como otro ingrediente (e).

5 Las realizaciones de lanzamiento de cadena de la invención preferentemente producen el copolímero de poliolefina como copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno), que tiene al menos un segmento duro y al menos un segmento blando. El catalizador de polimerización selectivo de etileno que no es de la invención, cuando se emplea en las realizaciones de lanzamiento de cadena del proceso de la invención, produce al menos un segmento duro de polietileno del copolímero de bloques de (alfa-olefina de etileno) en presencia de la alfa-olefina y el catalizador de la invención que es el catalizador prolífico de polimerización de olefinas proporciona al menos un segmento blando del copolímero de poli(alfa-olefina de etileno), comprendiendo el segmento blando restos de etileno y alfa-olefina. La etapa de contacto comprende un proceso de polimerización continuo que se lleva a cabo en condiciones de polimerización de olefina (descritas a continuación) y preferentemente prepara el copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno) en un reactor de polimerización. Preferentemente, el copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno) comprende un segmento rico en polietileno (segmento duro) que se puede caracterizar por una elevada temperatura de fusión ($T_m > 100^\circ\text{C}$) y un segmento rico en restos de alfa-olefina y etileno (segmento blando). Preferentemente, la alfa-olefina empleada en las realizaciones de lanzamiento de cadena del proceso de la invención es la alfa-olefina ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$).

Se conocen los agentes de lanzamiento de cadena apropiados. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "agente de lanzamiento de cadena" significa una molécula que se puede caracterizar, sin limitación, por funcionar en las realizaciones de lanzamiento de cadena del proceso de la invención de forma tal que las cadenas poliméricas se transfieren entre dos catalizadores distintos con diferentes selectividades de monómero en un reactor de polimerización individual. Es decir, el agente de lanzamiento de cadena (CSA) es una molécula que se caracteriza, sin limitación, por funcionar de manera tal que durante el proceso continuo las cadenas poliméricas se transfieren entre el catalizador de la invención que comprende una mezcla o producto de reacción de ingredientes (a) y (b) y que funciona como el catalizador prolífico de polimerización de olefinas y el catalizador selectivo de etileno que no es de la invención. Típicamente, los agentes de lanzamiento de cadena comprenden un primer metal que es Al, B o Ga, estando el primer metal en un estado de oxidación +3; o un segundo metal que es Zn o Mg, estando el segundo metal en un estado de oxidación +2. Los agentes de lanzamientos de cadena preferidos se describen en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Número US 2007/0167315. Los agentes de lanzamiento de cadena para su uso con el sistema de catalizador en las realizaciones de lanzamiento de cadena del proceso de la invención incluyen dietilcinc, di(i-buti)cinc, di(n-hexil)cinc, trietilaluminio, trietilgalio, i-butilaluminio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilaluminio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilaluminio di(piridin-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilaluminio, i-butilaluminio bis(di(n-pentil)amida), n-octilaluminio bis(2,6-di-t-butilfenóxido), n-octilaluminio di(etil(1-naftil)amida), etilaluminio bis(t-butildimetilsilóxido), etilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida), etilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida), n-octilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida), n-octilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido, etilcinc (2,6-difenilfenóxido) y etilcinc (t-butóxido).

En algunas realizaciones, cuando se prepara el copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno) de acuerdo con las realizaciones de lanzamiento de cadena del proceso de la invención, el proceso emplea un sistema de catalizador que comprende una mezcla o producto de reacción de

40 (A) un primer catalizador de polimerización de olefinas, estando caracterizado el primer catalizador de polimerización de olefinas por tener un índice de incorporación de comonómero elevado (descrito a continuación; por ejemplo, un índice de incorporación de comonómero de 15 por ciento en moles de comonómero o más elevado);

45 (B) un segundo catalizador de polimerización de olefinas, estando caracterizado el segundo catalizador de polimerización de olefinas por tener un índice de incorporación de monómeros que es menor de 90 por ciento del índice de incorporación de monómero del primer catalizador de polimerización de olefinas; y

(C) el agente de lanzamiento de cadena;

comprendiendo el catalizador de polimerización de olefinas el catalizador de la invención como se describe en la primera realización, en el que el catalizador de polimerización de olefinas comprende el catalizador de la invención.

50 El índice de incorporación de comonómero es otro medio de caracterización de la incorporación de comonómero de olefina elevada característica del catalizador de la invención y se puede usar en lugar de r_1 . En algunas realizaciones, la cantidad de comonómero de alfa-olefina ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) incorporada al copolímero de poliolefina (por ejemplo, una polietileno rico, copolímero de poli(alfa-olefina de etileno), o un segmento (por ejemplo, segmentos duros y blandos) del copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno) se pueden caracterizar por medio del índice de incorporación de comonómero anteriormente mencionado. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "índice de incorporación de comonómero", hace referencia al porcentaje en moles de residuos de comonómero incorporado en el copolímero de etileno/comonómero, o el segmento duro derivado de etileno del mismo, preparado en condiciones de polimerización de olefina representativas (descritas a continuación en la presente memoria), idealmente en condiciones de polimerización en disolución continuas en estado estacionario en

un diluyente de hidrocarburo a 100°C, una presión de etileno de 4,5 megapascales (MPa) (presión del reactor), más de 92 por ciento (más preferentemente más de 95 por ciento) de conversión de etileno, y más de 0,01 por ciento de conversión de comonomero. La selección de los complejos de metal-ligando o las composiciones de catalizador que tienen la diferencia más grande en los índices de incorporación de comonomero tiene como resultado copolímeros procedentes de dos o más monómeros que tienen la diferencia más grande en las propiedades de bloque o segmento, tales como densidad.

El contenido de monómero o comonomero de los copolímeros de poliolefina preparados por medio del proceso de la invención se puede medir usando cualquier técnica apropiada tal como, por ejemplo, espectroscopia de infrarrojos (IR), especialmente la espectroscopia de FT-IR anteriormente mencionada y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopia de RMN y prefiriéndose más la espectroscopia de RMN de carbono-13. Usando espectroscopia de RMN de carbono-13, se prepara una muestra de análisis a partir de una muestra polimérica de un copolímero de bloques de polietileno de alta densidad o poli(alfa-olefina de etileno) mediante adición de aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d^2 /ortodichlorobenceno a 0,4 g de muestra polimérica en un tubo de RMN de 10 milímetros (mm). Se disuelve y homogeneiza la muestra polimérica mediante calentamiento del tubo y sus contenidos a 150°C. Se recogen los datos de espectroscopia de RMN de carbono-13 usando un espectrómetro JEOL Eclipse™ 400MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus™ 400MHz, que corresponde a una frecuencia de resonancia de carbono-13 de 100,5 MHz. Se adquieren los datos de carbono-13 usando 4000 transiciones por cada archivo de datos con un retardo de repetición de pulso de 6 segundos. Para lograr una relación de señal-ruido mínima para el análisis cuantitativo, se añaden archivos de datos múltiples juntos. La anchura espectral es de 25-000 Hz con un tamaño mínimo de archivo de 32.000 puntos de datos. Se analiza la muestra 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 su totalidad en la presente memoria.

En determinadas circunstancias, se puede determinar el índice de incorporación de comonomero de manera directa, por ejemplo mediante el uso de técnicas de espectroscopia de RMN descritas previamente o mediante espectroscopia de IR. Si no se pueden usar técnicas de espectroscópicas de RMN o IR, entonces se determina indirectamente cualquier incorporación de comonomero. Para los polímeros formados a partir de monómeros múltiples, esta determinación indirecta se puede lograr por medio de diversas técnicas basadas en las reactividades de monómero.

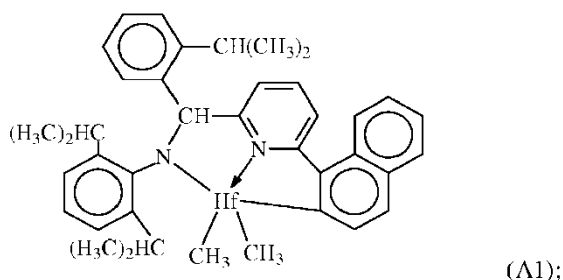
El primer "catalizador de polimerización de olefinas" se denomina de manera intercambiable en la presente memoria "Catalizador (A)". En algunas realizaciones, el primer catalizador de olefina (Catalizador (A)) significa el "catalizador prolífico de polimerización de olefinas" anteriormente mencionado. El "segundo catalizador de polimerización de olefinas" se denomina de forma intercambiable en la presente memoria "Catalizador (B)". El primer y segundo catalizadores de polimerización de olefinas (Catalizador (A) y Catalizador (B)) tienen diferentes selectividades de etileno y alfa-olefina (C_3 - C_{40}).

En algunas realizaciones, más de un Catalizador (B), más de un Catalizador (A), o ambos de manera independiente, se pueden usar en el proceso de la invención, incluyendo las realizaciones de lanzamiento de cadena del proceso de la invención. Más preferentemente, el catalizador de la invención que comprende una mezcla o un producto de reacción de los ingredientes (a) y (b) como se describe en la primera realización es un Catalizador (A), pero no un Catalizador (B). Preferentemente, el índice de incorporación de comonomero del Catalizador (B) es menor de 50 y más preferentemente menor de 5 por ciento del índice de incorporación de comonomero del Catalizador (A). Preferentemente, el índice de incorporación de comonomero del Catalizador (A) es mayor de un 20 % en moles, más preferentemente mayor de un 30 % en moles, y aún más preferentemente mayor de un 40 % en moles de la incorporación de comonomero.

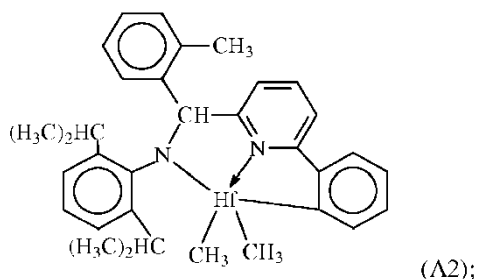
Además de emplear la realización del catalizador de la invención que es el catalizador prolífico de polimerización de olefinas como Catalizador (A), también se puede emplear al menos uno de los catalizadores prolíficos de polimerización de olefinas que no son de la invención como Catalizador(es) (A) adicional(es). Preferentemente, dichos Catalizadores (A) que no son de la invención se describen 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. De igual forma en dichas realizaciones, el sistema de catalizador además comprende el catalizador selectivo que no es de la invención, que es el Catalizador (B) que no es de la invención (es decir, un Catalizador (B) que es diferente del catalizador de la invención que comprende una mezcla o producto de reacción de los ingredientes (a) y (b), en el que los ingredientes (a) y (b) son como se ha descrito anteriormente para la primera realización). Preferentemente, el catalizador selectivo de etileno que no es de la invención es el Catalizador (B) que no es de la invención 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.

Los Catalizadores (A) y (B) representativos que no son de la invención 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 son los catalizadores de las fórmulas (A1) a (A5), (B1), (B2), (C1) a (C3) y (D1):

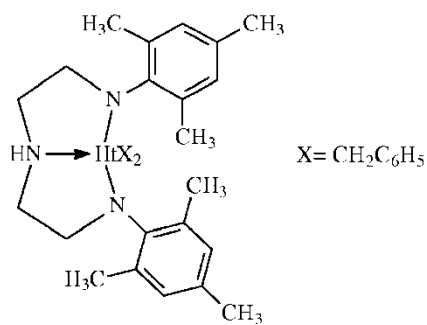
El Catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metan)]hafnio dimetilol, preparado de acuerdo con las consideraciones de los documentos WO 03/40195 y WO 04/24740, y que tiene la estructura:



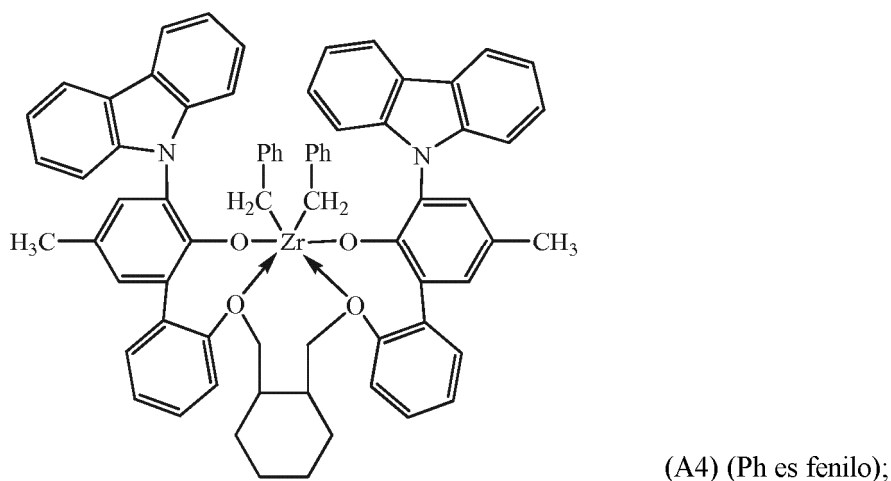
5 El Catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-dil)metan)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las consideraciones de los documentos WO 03/40195 2003 y WO 04/24740, y que tiene la estructura:



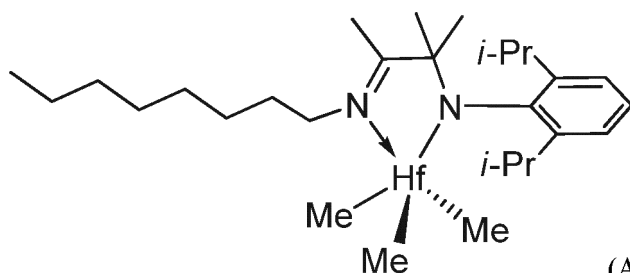
El Catalizador (A3) es bis[N,N''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio dibencilo y que tiene la estructura:



10 El Catalizador (A4) es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexan-1,2-dil circonio (IV) dibencilo, preparado sustancialmente de acuerdo con las consideraciones de los documentos US-A-2004/0010103, y que tiene la estructura:

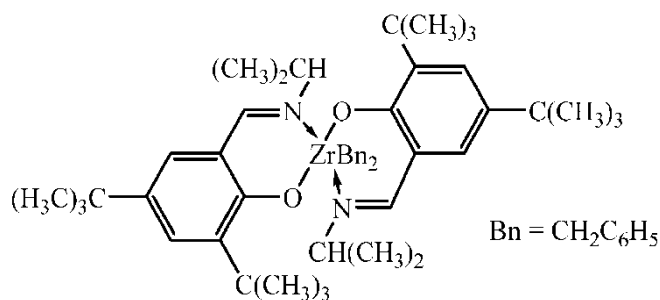


El Catalizador (A5) es $[\eta^2\text{-}2,6\text{-diisopropil-}N\text{-}(2\text{-metil-}3\text{-(octilimino)butan-}2\text{-il)benzenamida}]$ trimetilhafnio, preparado sustancialmente de acuerdo con las consideraciones del documento WO 2003/051935, y que tiene la estructura:



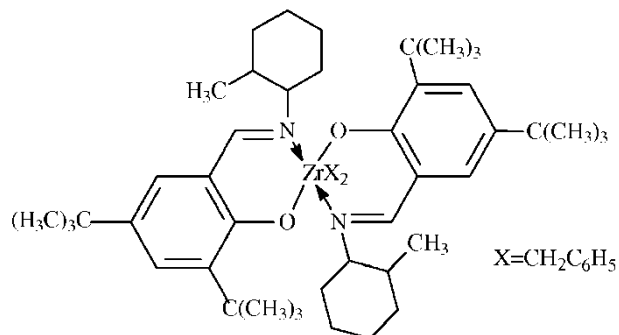
(A5) (Me es metilo e i-Pr es isopropilo);

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



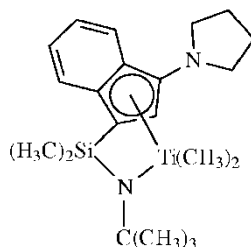
(B1);

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



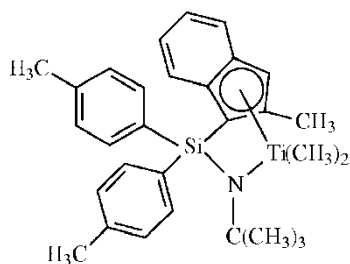
(B2);

10 El Catalizador (C1) es (*t*-butilamido)dimetil(3-*N*-pirrolil-1,2,3,3a,7a- η -inden-1-il)silantitanio dimetilo, preparado sustancialmente de acuerdo con las técnicas del documento USP 6.268.444, y que tiene la estructura:

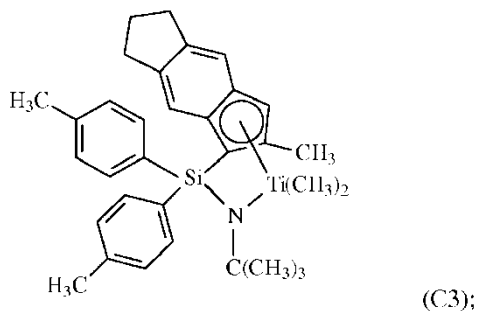


(C1);

El Catalizador (C2) es (*t*-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a- η -inden-1-il)silantitanio dimetilo, preparado sustancialmente de acuerdo con las consideraciones del documento US-A-2003/004286, y que tiene la estructura:

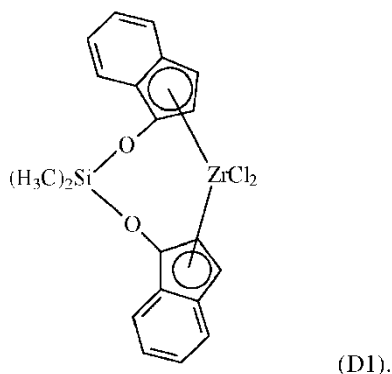


El Catalizador (C3) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il)silantitanio dimetilo, preparado sustancialmente de acuerdo con las consideraciones del documento US-A-2003/004286, y que tiene la estructura:



5 y

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



10 El complejo de metal-ligando de fórmula (I), y los catalizadores que no son de la invención anteriormente mencionados, se vuelven catalíticamente activos mediante el uso de una técnica de activación tal como las que se conocen en la técnica para su uso con las reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales, o, preferentemente, mediante contacto o combinación con al menos un co-catalizador de activación. Los co-catalizadores de activación apropiados para su uso en la presente memoria incluyen co-catalizadores de activación de ácido de Lewis que son compuestos metálicos del Grupo 13. Los co-catalizadores de activación de ácido de Lewis preferidos son compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes de hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. Los ejemplos de dichos cocatalizadores de activación apropiados son compuestos iónicos que contienen boro; alquil aluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos de formación de iones, que no son de coordinación y no poliméricos (incluyendo el uso de dichos compuestos en condiciones de oxidación). Una técnica de activación apropiada es la electrolisis en volumen (explicada con más detalle a continuación). También se contemplan las combinaciones de al menos uno de los co-catalizadores de activación anteriormente mencionados, técnicas de activación o co-catalizadores de activación y técnicas.

25 En algunas realizaciones, al menos un co-catalizador de activación comprende el alquil aluminio. La expresión "alquil aluminio" significa un dihidruro de monoalquil aluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquil aluminio o haluro de dialquil aluminio o un trialquilaluminio. Preferentemente, el alquilaluminio comprende un compuesto de alquilaluminio de fórmula (II): $Al(R^A)(R^B)(R^C)$

^{C)} (II), en la que R^A es alquilo (C_1 - C_{40}), y cada uno de R^B y R^C independientemente es alquilo (C_1 - C_{40}), hidruro o haluro. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Número

(USPN) US 6.103.657. Los ejemplos de alumoxanos oligoméricos o poliméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

5 En algunas realizaciones al menos un co-catalizador de activación comprende un compuesto iónico que contiene boro. Compuestos metálicos del Grupo 13 más preferidos son compuestos de tri(hidrocarbilo)-boro o aluminio con sustitución de tri(hidrocarbilo), aún más preferidos son compuestos de trialkil (C_1-C_{10}) aluminio o triaril (C_6-C_{18}) boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos, incluso más especialmente tris(fenil fluoro sustituido)boranos, y aún más especialmente tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el co-catalizador de activación es trihidrocarbilo (C_1-C_{20}) borato (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un trihidrocarbilo (C_1-C_{20}) amonio tetrahidrocarbilo (C_1-C_{20}) borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borano).
 10 Tal y como se usa en la presente memoria, "amonio" es sinónimo de la expresión "catión de tipo amonio" y significa un nitrógeno que porta una carga formal de +1. Preferentemente, el catión de tipo amonio es un catión orgánico de tipo amonio, que preferentemente 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⁺. El catión de tipo amonio hidrocarbilo ((C_1-C_{20}))₃N(H)⁺ resulta más preferido. Tal y como se usa en la presente memoria, cada hidrocarbilo (C_1-C_{20}), de manera independiente, puede ser igual o diferente.

15 El compuesto iónico que contiene boro comprende un catión y un anión que contiene boro. Preferentemente, el anión que contiene boro es un anión de boro tetra-sustituido (es decir, un borato) o procede in situ durante el proceso de la invención de un boro tri-sustituido (es decir, un borano) y un ligando aniónico de X de fórmula (I). Los sustituyentes del boro tetra-sustituido y el boro trisustituido preferentemente son halo o hidrocarbilo (C_1-C_{20}). Un boro tri-sustituido más preferido es B(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))₃ (por ejemplo, tris pentafluorofenil borano). Un anión de boro tetra-sustituido más preferido es [B(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))₄]⁻ (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo).
 20 Un compuesto iónico que contiene boro más preferido es un tetra hidrocarbilo ((C_1-C_{20}) borato de trihidrocarbilo (C_1-C_{20}) amonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio ([HNMe($C_{18}H_{37}$)₂][B(C_6F_5)₄], abreviado como BOMATPB)). Preferentemente, el catión comprende el catión de tipo amonio o un catión de hidrocarburo (por ejemplo, catión de trifenilmetilo).

25 Las combinaciones preferidas de co-catalizadores de activación de ácido de Lewis neutro incluyen mezclas que comprenden una combinación de un trialkil (C_1-C_4) aluminio y un compuesto de triaril (C_6-C_{18}) boro halogenado, especialmente un tri(pentafluorofenil)borano. También se prefieren las combinaciones de dichas mezclas de ácido de Lewis neutro con un alumoxano oligomérico o polimérico, y combinaciones de un ácido de Lewis neutro individual, especialmente tri(pentafluorofenil)borano con un alumoxano oligomérico o polimérico. Las relaciones de número de moles preferidas (complejo metal-ligando) : (tris(pentafluorofenil)borano) : (alumoxano) [por ejemplo, (complejo de metal-ligando del Grupo 4) : (tris(pentafluorofenil)borano) : (alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, más preferentemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

35 Muchos co-catalizadores de activación apropiados y técnicas de activación se han mostrado previamente con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en las siguientes patentes de Estados Unidos 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. Los ejemplos de hidrocarbiloóxidos apropiados se divulgan en el documento US 5.296.433. Los ejemplos de sales de ácido de Bronsted apropiadas para catalizadores de polimerización por adición se divulgan en los documentos US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Los ejemplos de sales apropiadas de un agente de oxidación catiónico y un anión compatible no coordinante como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se divulgan en el documento US 5.321.106. Los ejemplos de sales de carbenio apropiadas como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se divulgan en el documento US 5.350.723. Los ejemplos de sales de sililio apropiadas como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se divulgan en el documento US 5.625.087. Los ejemplos de complejos apropiados de alcohol, mercaptanos, silanoles y oximas con tri(pentafluorofenil)borano se divulgan en el documento US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte del documento US 6.515.155 B1 comenzando en la columna 50, renglón 39, y hasta la columna 56, renglón 55, siendo ésta la única parte que se incorpora por referencia en la presente memoria.

45 En algunas realizaciones, se usan al menos dos de los co-catalizadores de activación anteriormente mencionados en combinación de uno con el otro. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de trihidrocarbilo (C_1-C_4) aluminio, trihidrocarbilo (C_1-C_4) borano o un borato de amonio (preferentemente BOMATPB) con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.
 50

La relación de número total de moles del al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles del al menos un co-catalizador de activación es de 1:10.000 a 100:1. Preferentemente, la relación es de al menos 1:5000, más preferentemente al menos 1:1000; y de 10:1 o menos, más preferentemente de 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como co-catalizador de activación, preferentemente el número de moles del alumoxano que se emplea es al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como co-catalizador de activación, preferentemente el número de moles del tri(pentafluorofenil)borano que se emplea con respecto al número total de moles del al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es de 0,5:1 a 10:1, más preferentemente de 1:1 a 6:1, aún más preferentemente de 1:1 a 5:1. El resto de co-catalizadores de activación se emplean generalmente en cantidades
 55
 60

aproximadamente molares de igual a 1,2 veces las cantidades molares totales del al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I).

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de la invención emplea condiciones de polimerización de olefinas. En algunas realizaciones, las condiciones de polimerización de olefinas producen de manera independiente el catalizador de la invención in situ, que se forma mediante combinación o reacción del complejo de metal-ligando de fórmula (I) y el al menos un co-catalizador de activación del ingrediente (b). El sistema de catalizador de la invención comprende el catalizador de la invención y al menos un ingrediente del proceso de la invención. Dichos otros ingredientes incluyen, pero sin limitarse a, (i) olefina(s) polimerizable(s); (ii) otro complejo de metal-ligando de fórmula (I); (iii) al menos un Catalizador (A) que no es de la invención; (iv) al menos un Catalizador (B) que no es de la invención; (v) un agente de lanzamiento de cadena; (vi) un estabilizador de catalizador (si lo hubiera); (vii) un disolvente (si lo hubiera); y (viii) una mezcla de dos o más de ellos.

De manera independiente, las condiciones de polimerización de olefinas se refieren a condiciones de reacción tales como disolvente(s), atmósfera(s), temperatura(s), presión(es), tiempo(s) y similares de la reacción de polimerización de la invención que se prefieren para proporcionar, después de 15 minutos de tiempo de reacción, al menos un 10 por ciento (%), más preferentemente al menos un 20 %, y aún más preferentemente al menos un 30 % de rendimiento de reacción del copolímero de poliolefina a partir del proceso de la invención. Preferentemente, el proceso de la invención se lleva a cabo de forma independiente en una atmósfera inerte (por ejemplo, bajo gas inerte que consiste esencialmente en, por ejemplo, gas de nitrógeno, gas de argón, gas de helio o una mezcla de cualesquiera o más de los mismos). Se contemplan otras atmósferas, no obstante, y estas incluyen olefina propiciatoria en forma de un gas y gas de hidrógeno (por ejemplo, como agente de terminación de polimerización). En algunos aspectos, el proceso de la invención se lleva a cabo de forma independiente sin ningún disolvente, es decir, es un proceso puro que se lleva a cabo en una mezcla pura de ingredientes (a) a (c) o en una mezcla pura de ingredientes (a) a (d), como puede ser el caso, en el que la cantidad de exceso del ingrediente (c), (d) o los ingredientes (c) y (d) puede funcionar como disolvente aprótico. En otros aspectos, la mezcla pura además contiene ingredientes adicionales (por ejemplo, un estabilizador de catalizador tal como trifenilfosfina) diferente del(de los) disolvente(s). En otros aspectos, el proceso de la invención se lleva a cabo con el disolvente aprótico o la mezcla de dos o más disolventes apróticos, es decir, es un proceso basado en disolvente que se lleva a cabo en forma de mezcla que contiene disolvente de los ingredientes (a) a (c) o mezcla que contiene disolvente de ingredientes (a) a (d), como puede ser el caso, y al menos un disolvente, por ejemplo, un disolvente aprótico. Preferentemente, el proceso puro o el proceso basado en disolvente se lleva a cabo a una temperatura de reacción de la mezcla pura o la mezcla que contiene disolvente como se ha descrito con anterioridad. Preferentemente, la invención se lleva a cabo de forma independiente a una presión de reacción de 0,9 atmósferas (atm) a 10 atm (es decir, de 91 kilopascas (kPa) a 1010 kPa). Más preferentemente, la presión es de aproximadamente 1 atm (es decir, aproximadamente 101 kPa).

En algunas realizaciones, las olefinas polimerizables útiles en el proceso de la invención son hidrocarburos, típicamente hidrocarburos (C₂-C₄₀) que consisten en 2 a 40 átomos de carbono (aunque el número de átomos de carbono pueda ser mayor que lo comentado con anterioridad) y átomos de hidrógeno y que contienen al menos 1, y preferentemente no más de 3, y más preferentemente no más de 2, dobles enlaces carbono-carbono. El hidrocarburo (C₂) es etileno. En algunas realizaciones, de 1 a 4 átomos de hidrógeno de los hidrocarburos (C₂-C₄₀) están sustituidos, cada uno de ellos, por un átomo de halógeno, preferentemente flúor o cloro para proporcionar hidrocarburos (C₂-C₄₀) con sustitución de átomo de halógeno como olefinas polimerizables útiles. Se prefieren los hidrocarburos (C₂-C₄₀) (sin sustitución de átomo de halógeno). Las olefinas polimerizables preferidas (es decir, monómeros de olefina) útiles para la preparación de copolímeros de olefina son olefinas (C₃-C₄₀) polimerizables y etileno. Las olefinas (C₃-C₄₀) incluyen una alfa-olefina (C₃-C₄₀), una olefina cíclica, estireno y un dieno acíclico o cíclico. En algunas realizaciones, al menos una de otra olefina polimerizable es la alfa-olefina, y más preferentemente una alfa-olefina (C₃-C₄₀). En algunas realizaciones, la alfa-olefina (C₃-C₄₀) es una alfa-olefina (C₄-C₄₀), más preferentemente, una alfa-olefina (C₆-C₄₀), aún más preferentemente una alfa-olefina (C₇-C₄₀), e incluso más preferentemente una alfa-olefina (C₈-C₄₀). Preferentemente, la alfa-olefina (C₃-C₄₀) comprende una alfa-olefina (C₃-C₄₀) de cadena ramificada, aún más preferentemente una alfa-olefina (C₃-C₄₀) de cadena lineal, incluso más preferentemente una alfa-olefina (C₃-C₄₀) de cadena lineal de fórmula (A): CH₂=CH₂-(CH₂)_zCH₃ (A), en la que z es un número entero de 0 a 40, y aún más preferentemente una alfa-olefina (C₃-C₄₀) 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 (C₂₀-C₂₄) de cadena lineal. Preferentemente, la olefina cíclica es una olefina (C₃-C₄₀) cíclica. Preferentemente, el dieno cíclico o acíclico es un dieno (C₄-C₄₀), preferentemente un dieno acíclico, más preferentemente un dieno (C₄-C₄₀) conjugado acíclico, más preferentemente un dieno (C₄-C₄₀) 1,3-conjugado acíclico, y aún más preferentemente 1,3-butadieno.

Preferentemente, en el proceso de la invención, la relación molar de (moles de alfa-olefina (C₃-C₄₀))/(moles de etileno) es de 0,1 o mayor, más preferentemente de 0,30 o mayor, aún más preferentemente de 0,50 o mayor, e incluso más preferentemente de 0,75 o mayor (por ejemplo, 1,0 o mayor).

Los copolímeros de poliolefina que se pueden preparar por medio del proceso de la invención incluyen copolímeros de dos o más olefinas polimerizables anteriormente mencionadas. Dichos copolímeros de poliolefina incluyen, por ejemplo, interpolímeros ricos en polietileno que comprenden residuos de etileno y al menos una olefina (C₃-C₄₀)

polimerizable. Los homopolímeros preferidos son polietileno. Los interpolímeros preferidos son los que se preparan por medio de co-polimerización de 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 de EPDM. Preferentemente, el copolímero de poliolefina es un interpolímero de etileno/alfa-olefina (es decir, un copolímero de poli(alfa-olefina de etileno) tal como, por ejemplo, un poli(etileno-co-1-octeno), que también se puede escribir como poli(etileno 1-octeno) o copolímero de etileno/1-octeno; o un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (es decir, un terpolímero de poli(dieno de alfa-olefina de etileno) tal como, por ejemplo, un poli(etileno 1-octeno 1,3-butadieno).

Las reacciones de polimerización de olefinas de la invención pueden llevarse a cabo en un reactor o en reactores múltiples, siendo los reactores múltiples dos reactores, o más de dos reactores. Por ejemplo, los procesos de catalizador múltiple, de reactor individual, son útiles en la presente invención. En una realización, se introducen dos o más catalizadores en un reactor individual en condiciones de polimerización de olefinas, en las que el primero de los catalizadores es un catalizador de la invención y cada catalizador produce de manera inherente una mezcla de diferentes copolímeros de poliolefina. El término "mezcla" se aplica a los copolímeros de poliolefina. En una realización, se forma una poliolefina de producto de peso molecular relativamente elevado (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferentemente de 200.000 a 500.000) a partir de los catalizadores, mientras que se forma una poliolefina de producto de peso molecular relativamente bajo (M_w de 2.000 a 300.000) a partir de otros catalizadores. Los dos o más catalizadores pueden tener una capacidad similar o diferente de incorporación de comonómero, diferente capacidad de peso molecular o una combinación de las mismas. La mezcla resultante de diferentes copolímeros de poliolefina tienen propiedades que dependen de la relación de dos o más catalizadores que se emplean en el reactor individual. Las combinaciones apropiadas de peso molecular de poliolefina, capacidad de incorporación de comonómero, procesos y relaciones de catalizadores para dichos productos se divulgan en la patente de Estados Unidos N° 6.924.342. Los catalizadores de la invención son compatibles con otros catalizadores de polimerización de olefinas, incluyendo catalizadores de Ziegler/Natta. Debido a esta compatibilidad, la segunda composición de catalizador puede comprender otro catalizador de la invención, un metalloceno o un complejo metálico que contiene un grupo de ligando con enlace- π (incluyendo complejos metálicos de geometría restringida), o un complejo metálico que contiene un grupo de ligando de heteroátomo polivalente, especialmente complejos basados en piridilamina polivalente, imidazolilamina y complejos de metal del Grupo 4 basados en bifenilfenol ligado con oxígeno tetradentado. Preferentemente, el catalizador de la invención se prepara a partir del proceso de la invención y emplea tres o menos, más preferentemente dos, y aún más preferentemente un complejo de metal-ligando de fórmula (I).

Los ejemplos de procesos y sistemas apropiados que emplean reactores múltiples incluyen los procesos y sistemas que se divulgan en la patente de Estados Unidos N° 3.914.342. Los reactores múltiples, preferentemente dos reactores, se pueden operar en serie o en paralelo, empleándose al menos un catalizador de la invención en al menos uno de los reactores. En algunas realizaciones, uno, dos o, cuando se emplean más de dos reactores, tres o más de los reactores múltiples contiene los dos o más catalizadores descritos en el párrafo anterior (párrafo de reactor individual). Los productos de poliolefina a partir de estos reactores pueden tener densidades similares o diferentes. El producto final polimérico es una mezcla de efluentes de diferentes copolímeros de poliolefina a partir de dos o más, preferentemente dos, reactores. Los efluentes de los diferentes copolímeros de poliolefina se combinan por medio de mezcla u homogeneización antes de someterlos a desvolatilización, para dar como resultado una mezcla uniforme de los diferentes copolímeros de poliolefina. En otra realización, el peso molecular de los diferentes copolímeros de olefina a partir de dos o más reactores es casi el mismo, pero las densidades varían en el sentido de que uno de los reactores produce un primer copolímero de poliolefina con una densidad dentro del intervalo de 0,865-0,895, mientras que el otro reactor produce un segundo copolímero de poliolefina con una densidad diferente dentro del intervalo de 0,885-0,950. Cuando se emplean dos reactores y dos catalizadores, al menos uno de los cuales es un catalizador de la invención, tal como un proceso de la invención de catalizador dual/reactor dual, se permite la preparación de una mezcla de copolímeros de poliolefina con propiedades adaptadas. En algunas realizaciones que emplean reactores duales, se conectan dos reactores en serie, es decir, el efluente del primer reactor se introduce en un segundo reactor y, opcionalmente, se añade monómero nuevo, disolvente e hidrógeno al segundo reactor. Se ajustan las condiciones de polimerización de olefinas en el segundo reactor de forma que sean diferentes a las condiciones de polimerización de olefinas que se emplearon en el primer reactor, de forma que la relación en peso de peso de copolímero de poliolefina producido en el primer reactor con respecto a peso de copolímero de poliolefina producido en el segundo reactor esté, de forma ideal, dentro del intervalo de 20:80 a 80:20. Esta realización de un proceso de reactor dual es capaz de producir una mezcla de diferentes copolímeros de poliolefina que tienen una distribución de peso molecular o un índice de polidispersidad (PDI) más amplios. Además, en una realización más preferida, el proceso de la invención produce una mezcla de copolímeros de poliolefina diferentes, que comprende componentes de copolímero de poliolefina de peso molecular elevado y bajo, en el que el componente de copolímero de poliolefina de peso molecular elevado contiene cantidades de comonómero (baja densidad) incorporados en el mismo más elevadas que las cantidades de comonómero que se encuentran presentes en el componente de copolímero de poliolefina de peso molecular bajo.

En algunas realizaciones, uno de los dos reactores de la realización del reactor dual, incluyendo el primer y segundo reactores en serie, contiene un catalizador de Ziegler-Natta heterogéneo o un catalizador que contiene cromo, tal como uno de los numerosos catalizadores conocidos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores de Ziegler-Natta

incluyen, pero sin limitarse a, catalizadores basados en titanio sobre un soporte de $MgCl_2$, y adicionalmente comprenden compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace aluminio-alquilo. Los catalizadores de Ziegler-Natta y su preparación incluyen, pero sin limitarse a, los divulgados en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.612.300, 4.330.646 y 5.869.575. Los catalizadores basados en cromo apropiados se divulgan en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.981.927, 4.835.219, 4.564.660, 4.173.548, 3.953.413 y similares. El catalizador de la invención se encuentra presente en el mismo o en uno de los reactores diferentes.

Se prefiere la mezcla de diferentes copolímeros de poliolefina y proceso de la invención para la preparación de la misma. Se prefiere especialmente una mezcla que contenga un copolímero de poli(alfa-olefina de etileno) que contenga polietileno rico o un segmento de polietileno rico, producida por medio del proceso de la invención.

En otra realización de la presente invención, se prepara un copolímero de poli(alfa-olefina de etileno) por medio de determinadas realizaciones del proceso de la invención. Un tipo particularmente valioso de copolímero de poli(alfa-olefina de etileno) es el copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno) o, simplemente, un copolímero de bloques de olefina (OBC), que se puede preparar por medio de las realizaciones de lanzamiento de cadena anteriormente mencionadas del proceso de la invención. Los OBC se caracterizan por tener al menos uno de los denominados "segmento duro" o bloque que comprende residuos de monómero de etileno y al menos uno del denominado "segmento blando" o bloque que comprende residuos de un monómero de alfa-olefina (también conocido como alfa-olefina 1 y-olefina). Los OBC se encuentran disponibles en The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, Estados Unidos, con el nombre comercial de Copolímeros de Bloques de Olefina INFUSE™. Los Copolímeros de Bloques de Olefina INFUSE™ son útiles en una diversidad de formas y aplicaciones tales como, por ejemplo, las listadas en www.dow.com/infuse. Parte de una preparación de un OBC implica un proceso que, entre otras etapas, polimeriza de forma selectiva etileno en presencia de una alfa-olefina para formar al menos un segmento duro del OBC. Más preferentemente, el copolímero de bloques de poli(alfa-olefina de etileno) se caracteriza por tener una temperatura de fusión mayor de 100°C, y más preferentemente mayor de 120°C, tal y como viene determinado por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial usando el procedimiento que se describe a continuación.

En algunas realizaciones, un proceso preferido de la invención puede lograr una distribución de peso molecular o índice de polidispersidad (PDI) mínimo del producto de copolímero de poliolefina generado de este modo. En algunas realizaciones, el PDI es mayor de 2,0, más preferentemente mayor o igual de 2,2; aún más preferentemente mayor de 2,30, incluso más preferentemente mayor de 2,40, y aún más preferentemente mayor de 2,50. En algunas realizaciones, PDI es 2,6, en otras realizaciones 2,7. Más preferentemente, el PDI es como se define en uno cualquiera de los Ejemplos descritos en la sección de Ejemplos de la Presente Invención.

En algunas realizaciones, un proceso preferido de la invención puede lograr una relación de productividad del copolímero de poliolefina producido por peso de etileno empleado, tal y como viene determinado empleando etileno y 1-octeno como se describe a continuación, a una temperatura de reacción de polimerización de 190°C, en el que la relación de productividad del copolímero de poliolefina producido con respecto al etileno empleado es mayor de 1,2, preferentemente mayor de 1,40, y más preferentemente mayor de 1,60, y aún más preferentemente mayor de 1,80. Más preferentemente, la relación de productividad se define como en uno cualquiera de los Ejemplos descritos en la sección de Ejemplos de la Presente Invención.

Los ejemplos ilustrativos de la presente invención se proporcionan a continuación, de forma que éstos emplean determinados métodos y materiales, que incluyen determinadas preparaciones. Los métodos y materiales se describen en la sección siguiente.

MÉTODOS, MATERIALES Y PREPARACIONES

Consideraciones Generales

Todos los disolventes y reactivos se obtienen a partir de fuentes comerciales y se usan tal y como se reciben a menos que se indique lo contrario. Purificar disolventes de hexanos a través de una columna de alúmina activada seguido de una columna de óxido de cobre Q5 sobre alúmina (Cuu-0226 S se obtiene a partir de (Englhard filial de BASF Corporation). Purificar tetrahidrofurano (THF) y éter dietílico a través de columnas de alúmina activada. Sintetizar y almacenar todos los complejos metálicos en una caja seca de atmósfera inerte de Vacuum Atmospheres bajo atmósfera de nitrógeno seco. Registrar el espectro de RMN en un espectrómetro Varian INOVA de 300 megahertz (MHz). Presentar los desplazamientos químicos en partes por millón (δ) frente a tetrametilsilano y referenciados a los protones residuales en un disolvente deuterado.

Determinar la incorporación en porcentaje de 1-octeno y la densidad polimérica por medio de Espectroscopia FT-IR.

Depositar 140 microlitros (μL) de cada disolución polimérica sobre una oblea de sílice, calentar a 140°C hasta evaporar 1,2,4-triclorobenceno (TCB), y analizar usando un Nicolet Nexus 670 FT-IR con una versión de soporte lógico 7.1 equipado con un dispositivo automático de toma de muestra AutoPro.

Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC):

Determinar el peso (M_w) molecular medio expresado en peso y el índice de polidispersidad: Determinar M_w y la relación de M_w/M_n (índice de polidispersidad o PDI) usando un cromatógrafo de permeabilidad de gel de alta temperatura Polymer Labs™ 210. Preparar las muestras usando 13 mg de polímero de polietileno que se diluye con 15 ml de 1,2,4-triclorobenceno (estabilizador con hidroxilo tolueno butilado (BHT)), calentar y agitar a 160°C durante 2 horas.

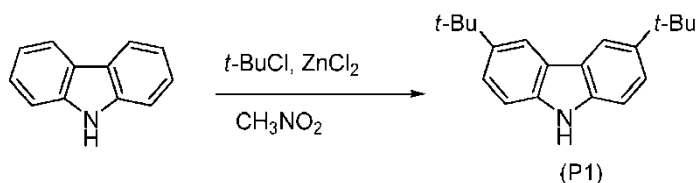
Determinar las temperaturas de fusión y cristalización y el calor de fusión por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). DSC 2910, TA Instruments, Inc.): Primero calentar las muestras desde temperatura ambiente hasta 180°C a una tasa de calentamiento de 10°C por minuto. Tras mantener a esta temperatura durante 2 a 4 minutos, enfriar las muestras a -40°C a una tasa de enfriamiento de 10°C por minuto; mantener la muestra a la temperatura de enfriamiento durante 2 a 4 minutos, y posteriormente calentar la muestra a 160°C.

Analizar los grupos terminales por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN-¹H) usando un instrumento Varian RMN 600 MHz NMR y tetracloroetano deuterado.

Abreviaturas (significados): t.a. (temperatura ambiente); g (gramo(s)); ml (mililitro(s)); °C (grados Celsius); mmol (milimol(s)); MHz (MegaHertz); Hz (Hertz).

Los ejemplos no limitantes de intermedios de la presente invención y los métodos de preparación de los mismos se describen en las Preparaciones.

Preparación 1: Preparación del intermedio de 3,6-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol, (P1).

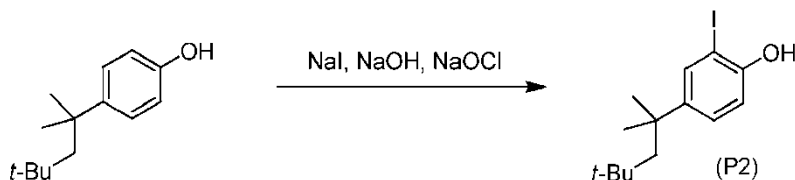


A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un agitador de cabecera, borboteador de gas de nitrógeno y embudo de adición se añaden 20,02 g (120,8 mmoles) de carbazol, 49,82 g (365,5 mmoles) de ZnCl₂ y 300 ml de nitrometano a temperatura ambiente. A la suspensión marrón oscuro resultante se añaden 49,82 g (365,5 mmoles) de 2-cloro-2-metilpropano (también conocido como cloruro de butilo terciario o t-BuCl) gota a gota desde el embudo de adición durante un período de 2,5 horas. Tras completar la adición, agitar la suspensión resultante durante 18 horas adicionales. Verter la mezcla de reacción en 800 ml de agua enfriada en hielo, extraer con 3 x 500 ml de cloruro de metileno, combinar y secar los extractos con sulfato de magnesio, y concentrar el filtrado en primer lugar mediante evaporación rotatoria en condiciones de alto vacío para retirar el nitrometano. Disolver el residuo resultante en primer lugar en cloruro de metileno caliente (70 ml) seguido de hexanos calientes (50 ml), dejar enfriar la mezcla resultante hasta temperatura ambiente y a continuación colocar en un frigorífico durante la noche. Aislar los sólidos formados y lavar los sólidos aislados con hexanos fríos y posteriormente colocarlos bajo alto vacío para dar lugar a 10,82 g (32,0 %) de (P1) en forma de cristales blanquecinos.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8,11 (d, $J = 1,6$ Hz, 2H), 7,75 (s, 1H), 7,48 (dd, $J = 8,5, 1,9$ Hz, 2H), 7,31 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 1,48 (s, 18H).

RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 142,17 (s), 137,96 (s), 123,45 (s), 123,28 (s), 116,11 (s), 109,97 (s), 34,73 (s), 32,09 (s).

Preparación 2: Preparación de intermedio de 2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol, (P2).



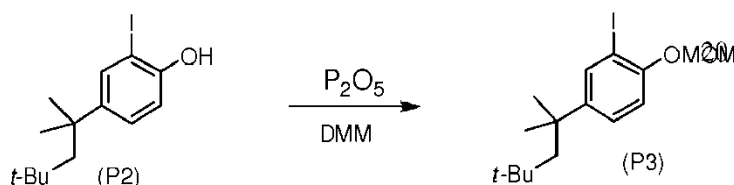
A una disolución agitada de 10,30 g (50,00 mmol) de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol en 125 ml de metanol a 0°C, se añaden 7,48 g (50,00 mmoles) de NaI y 2,00 g (50 mmoles) de NaOH. A la mezcla resultante se añaden 86 ml de una disolución acuosa de NaOCl al 5 % (blanqueante comercial) durante un período de una hora. Agitar la suspensión resultante durante una hora más a 0°C. Posteriormente, añadir 30 ml de disolución acuosa de Na₂S₂O₃ al 10 %, y acidificar la mezcla de reacción resultante con ácido clorhídrico diluido. Extraer la mezcla resultante con cloruro de metileno, lavar la capa orgánica resultante con salmuera, y secar sobre sulfato de magnesio anhidro. Retirar los volátiles y purificar el residuo resultante por medio de cromatografía sobre gel de sílice eluyendo con acetato de etilo de 5 % en volumen (% en volumen) en hexanos para dar lugar a 11,00 g (66%) de (P2) en forma de aceite viscoso.

RMN ^1H (CDCl_3) δ 7,60 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 7,25 (dd, $J = 8,5$ y $2,2$ Hz, 1H), 6,90 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 5,13 (s, 1H), 1,69 (s, 2H), 1,32 (s, 6H) y 0,74 (s, 9H).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 152,21, 144,52, 135,56, 128,03, 114,17, 85,36, 56,92, 38,01, 32,43, 31,90 y 31,64.

GCMS (m/e): 332 (M^+).

5 **Preparación 3: Preparación del intermedio de 2-yodo-1-(metoximetoxi)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)benceno, (P3).**

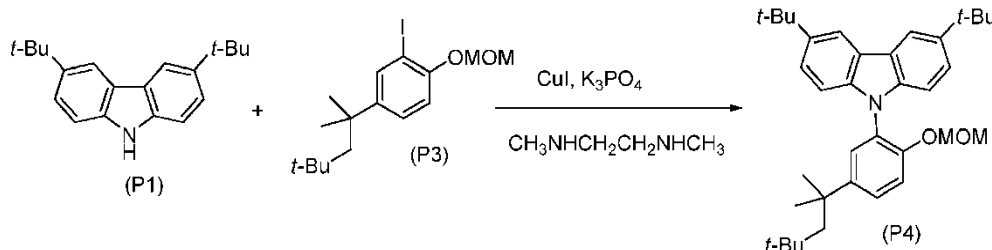


10 (Un procedimiento general para la síntesis de metoximetil-éter (MOM-éter). A una disolución agitada de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol (P2) (9,50 g, 28,61 mmol, Preparación 2) y dimetoximetano (25 ml, 286,2 mmol; DMM) en 150 ml de cloruro de metileno, bajo atmósfera de nitrógeno, añadir 14,00 g (99,29 mmoles) de P_2O_5 en porciones durante un período de 1,5 horas. Tras la adición final, agitar la mezcla de reacción resultante durante otras 1,5 horas. Posteriormente, decantar la disolución resultante, y hacer pasar el líquido decantado a través de un pequeño lecho de gel de sílice. Lavar la disolución resultante sucesivamente con agua y salmuera, y secar la disolución lavada sobre sulfato de magnesio anhidro. Hacer pasar la disolución seca a través de un lecho pequeño de gel de sílice, y retirar el disolvente para dar lugar a 9,90 g (92 %) de (P3) puro en forma de aceite viscoso.

15 RMN ^1H (C_6D_6) δ 7,88 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H), 7,03 (dd, $J = 2,5$ Hz y $8,5$ Hz, 1H), 6,89 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 4,82 (s, 2H), 3,12 (s, 3H), 1,53 (s, 2H), 1,15 (s, 6H) y 0,70 (s, 9H).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 154,47, 145,69, 137,49, 127,40, 114,45, 95,12, 87,32, 56,98, 56,03, 38,11, 32,55.

20 **Preparación 4: Preparación del intermedio de 3,6-di-terc-butil-9-(2-(metoximetoxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol, (P4).**

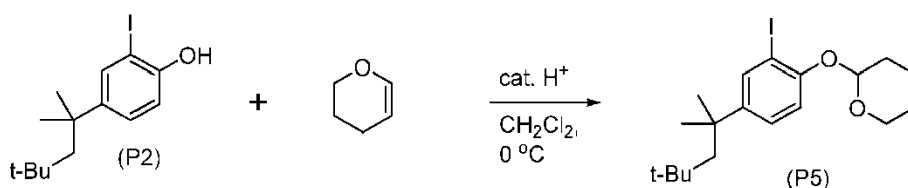


25 Calentar una mezcla de 4,96 g (13,18 mmoles) de 2-yodo-1-(metoximetoxi)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)benceno (P3), Preparación 3; 3,68 g (13,18 mmoles) de 3,5-di-*t*-butilcarbazol (P1), Preparación 1; 0,53 g (2,6 mmoles) de CuI, 8,42 g (39,54 mmoles) de K_3PO_4 y 0,63 g (4,13 mmoles) de *N,N'*-dimetiletilendiamina en 25 ml de tolueno bajo atmósfera de nitrógeno a reflujo y reflujo durante 24 horas. Enfriar la mezcla de reacción, diluir con 25 ml de THF y filtrar para retirar el sólido. Concentrar el filtrado para proporcionar un residuo sólido. Cristalizar el residuo sólido a partir de acetonitrilo para dar lugar a 5,5 g (90 %) de (P4) en forma de sólido blanco.

RMN ^1H (CDCl_3) δ 8,17 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 7,46 (m, 4H), 7,33 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,09 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 4,94 (s, 2H), 3,21 (s, 3H), 1,76 (s, 2H), 1,50 (s, 18H), 1,40 (s, 6H) y 0,83 (s, 9H).

30 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 151,37, 144,89, 142,16, 139,87, 127,85, 126,81, 126,63, 123,34, 122,99, 116,34, 116,03, 109,45, 95,13, 57,00, 56,07, 38,25, 34,70, 32,40, 32,07, 31,84, 31,57.

Preparación 5: Preparación del intermedio de 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahidro-2H-pirano, (P5).



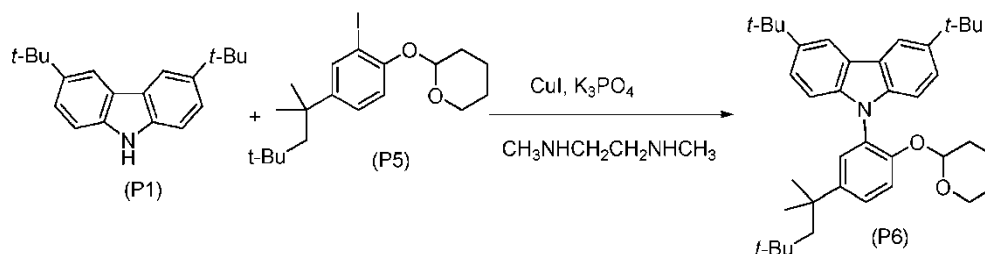
A una disolución agitada de 4,91 g (14,78 mmoles) de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol (P2) y 1,50 g (17,83 mmoles) de 3,4-dihidropirano en 5 ml de cloruro de metileno a 0°C añadir 0,039 g (0,205 mmoles) de ácido para-

5 toluensulfónico monohidratado. La disolución resultante se vuelve púrpura. Dejar que la disolución se caliente hasta temperatura ambiente, y agitar durante aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, añadir 0,018 g (0,178 mmoles) de trietilamina y la mezcla resultante se vuelve amarilla. Diluir la mezcla con 50 ml de cloruro de metileno, y lavar sucesivamente la mezcla diluida con 50 ml de cada uno de NaOH 1 M, agua y salmuera. Secar sobre sulfato de magnesio anhidro, filtrar y concentrar para proporcionar un material bruto. Purificar el material bruto por medio de cromatografía instantánea sobre gel de sílice usando acetato de etilo al 5 % en volumen en hexanos para proporcionar 5,18 g (03,12 %) de (P5) en forma de aceite dorado.

10 RMN ^1H (CDCl_3) δ 7,74 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 7,27 (dd, $J = 2,3$ y 8,6 Hz, 1H), 6,99 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 5,49 (m, 1H), 3,91 (m, 1H), 3,61 (m, 1H), 2,20-1,60 (m, 6H), 1,69 (s, 2H), 1,34 (s, 6H) y 0,75 (s, 9H).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 153,27, 145,49, 136,98, 127,08, 114,44, 96,72, 87,09, 61,69, 56,91, 37,95, 32,33, 31,81, 31,52, 31,44, 30,26, 25,27, 18,36.

15 **Preparación 6: Preparación del intermedio de 3,6-di-terc-butil-9-(2-(tetrahidro-2H-pirano-2-iloxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol, (P6).**



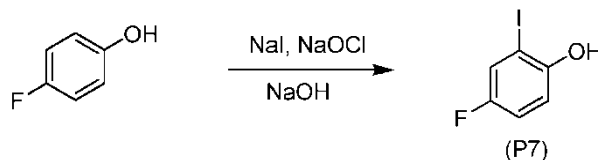
A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 50 ml equipado con una barra agitadora y un condensador bajo atmósfera de N_2 añadir 20 ml de tolueno seco, 5,00 g (12,01 mmoles) de 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahidro-2H-pirano (P5), Preparación 5; 3,56 g (12,01 mmoles) de di-*t*-butil carbazol (P1), Preparación 1; 0,488 g (2,56 mmol) de CuI, 7,71 g (36,22 mmol) de K_3PO_4 y 0,338 g (3,84 mmoles) de *N,N'*-dimetiletilendiamina. Colocar a reflujo la mezcla de reacción durante 48 horas, enfriar, filtrar a través de un lecho de gel de sílice, aclarar el gel de sílice con tetrahidrofurano (THF) y concentrar las fracciones orgánicas para proporcionar un residuo bruto. Cristalizar el residuo bruto usando acetonitrilo para proporcionar 4,57 g (67,01 %) de (P6) en forma de sólido blanco.

20 RMN ^1H (CDCl_3) δ 8,13 (t, $J = 1,71$ Hz, 1H), 7,48 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 7,40 (m, 3H), 7,31 (d, $J = 8,68$ Hz, 1H), 7,14 (d, $J = 8,68$ Hz, 1H), 7,08 (d, $J = 8,56$ Hz, 1H), 5,22 (t, $J = 2,81$ Hz, 1H), 3,72 (td, $J = 11,12$ y 2,8 Hz, 1H), 3,47 (dt, $J = 11,12$ y 3,47 Hz, 1H), 1,75 (s, 2H), 1,474 (s, 9H), 1,472 (s, 9H), 1,394 (s, 3H), 1,391 (s, 3H), 1,37-1,12 (m, 6H) y 0,82 (s, 9H).

25 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 150,96, 144,22, 142,07, 140,02, 127,49, 126,60, 126,56, 123,14, 123,12, 122,96, 116,37, 115,88, 115,72, 110,18, 109,52, 97,02, 61,56, 57,03, 38,23, 34,69, 32,41, 32,07, 31,86, 31,72, 31,50, 29,98, 25,06, 17,61.

30

Preparación 7: Preparación del intermedio de 4-fluoro-2-yodofenol, (P7).



A una disolución agitada de 16,8 g (150 milimoles (mmol) de 4-fluorofenol en 300 ml de metanol a 0°C, añadir 22,5 g (150 mmoles) de NaI y 6,00 g (150 mmoles) de NaOH. A la mezcla resultante, añadir 258 ml de disolución acuosa de NaOCl al 5 % (blanqueante comercial) durante un período de una hora. Agitar la suspensión resultante durante una hora más a 0°C. Añadir 90 ml de disolución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ al 10 % y acidificar la mezcla de reacción resultante mediante la adición de ácido clorhídrico. Extraer la mezcla resultante con cloruro de metileno, lavar la fase orgánica resultante y secarla sobre sulfato de magnesio anhidro. Retirar el disolvente, disolver el residuo en hexanos calientes, y permitir que la disolución resultante repose en un congelador durante dos horas. Aparece un aceite de material coloreado oscuro. Decantar la disolución y permitir que la disolución decantada incolora resultante repose en un congelador durante 18 horas. Filtrar los cristales blancos resultantes y secarlos a presión reducida para proporcionar 18,00 g (50 %) de 4-fluoro-2-yodofenol (P7) en forma de sólido blanco.

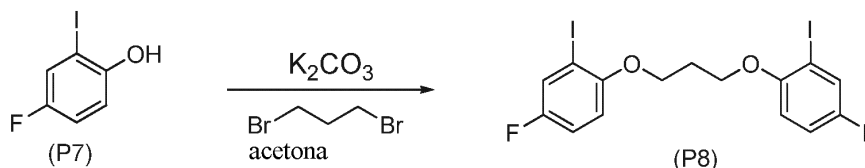
35

40

RMN ^1H (CDCl_3) δ 7,30 (m, 1H), 6,95 (m, 2H) y 5,13 (s, 1H).

GCMS (m/e): 238 (M⁺).

Preparación 8: Preparación del intermedio de 1,3-bis(4-fluoro-2-yodofenoxi)propano, (P8).

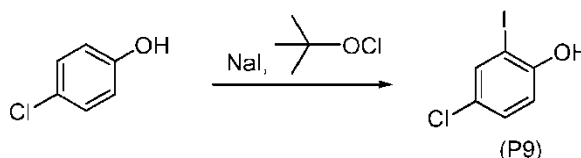


5 A una disolución de 15,00 g (63,03 mmoles) de 4-fluoro-2-yodofenol (P7), Preparación 7 y 6,40 g (31,68 mmoles) de 1,3-dibromopropano en 200 ml de acetona añadir 26,00 g (188,4 mmoles) de carbonato de potasio. Colocar a reflujo la mezcla de reacción resultante durante 24 horas. Enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, filtrar y concentrar el filtrado por medio de evaporación rotatoria. Cristalizar el sólido resultante a partir de acetonitrilo para dar 12,00 g (74 %) de (P8) en forma de sólido cristalino blanco.

10 RMN ¹H (CDCl₃) δ 7,48(m 1H), 7,02 (m, 1H), 6,88 (m, 1H), 4,26 (t, J = 6,05 Hz, 4H) y 2,34 (quintete, J = 6,05 Hz, 2H).

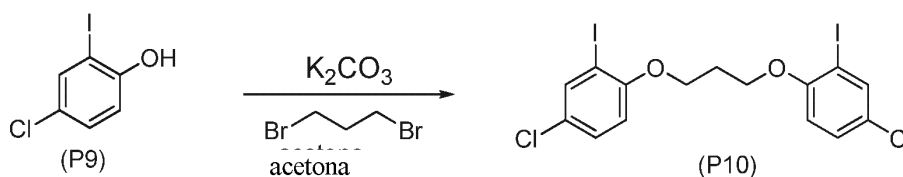
GCMS (m/e): 516 (M⁺).

Preparación 9: Preparación del intermedio de 4-cloro-2-yodofenol, (P9).



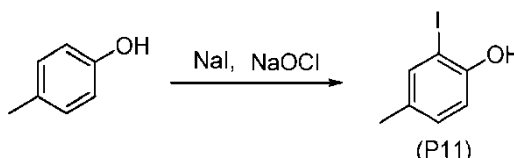
15 A una disolución de 40 mmoles de 4-clorofenol y 52 mmoles de yoduro de sodio en 80 ml de acetonitrilo y 16 ml de agua a temperatura ambiente, añadir 52 mmoles de hipoclorito de terc-butilo gota a gota durante un período de 30 minutos. Agitar la mezcla de reacción durante 3 horas a temperatura ambiente. Diluir la mezcla de reacción con 200 ml de acetato de etilo. Lavar la disolución orgánica resultante sucesivamente con disolución acuosa de tiosulfato de sodio al 5 % y salmuera sobre sulfato de magnesio anhidro. Retirar el disolvente y posteriormente cristalizar a partir de hexanos para proporcionar 51 % de (P9) en forma de sólido.

20 **Preparación 10: Preparación del intermedio de 1,3-bis(4-cloro-2-yodofenoxi)propano, (P10).**



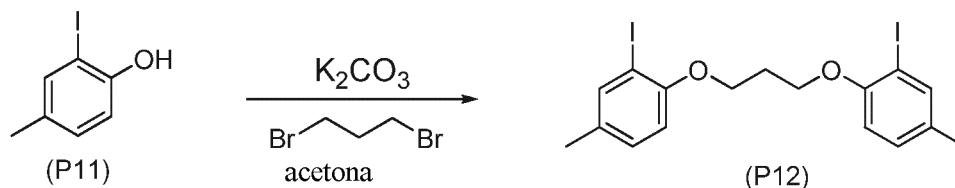
De forma similar a la preparación de (P8) (Preparación 8) exceptuando el uso de (P9) (Preparación 9) en lugar de (P7), preparar 1,3-bis-(4-cloro-2-yodofenol) bruto (P9) y purificar por medio de cristalización a partir de acetonitrilo para dar lugar a (P10) en forma de sólido blanco.

25 **Preparación 11: Preparación del intermedio de 2-yodo-4-metilfenol, (P11).**

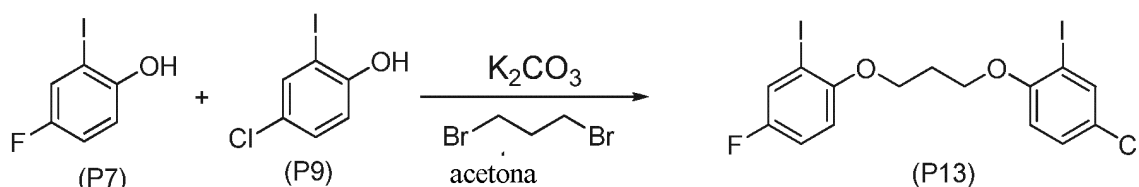


De forma similar a la preparación (P7) (Preparación 7), exceptuando el uso de 4-metilfenol en lugar de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol, preparar (P11) bruto. Purificar (P11) bruto por medio de la cristalización de hexanos para obtener (P11) purificado en forma de sólido.

30

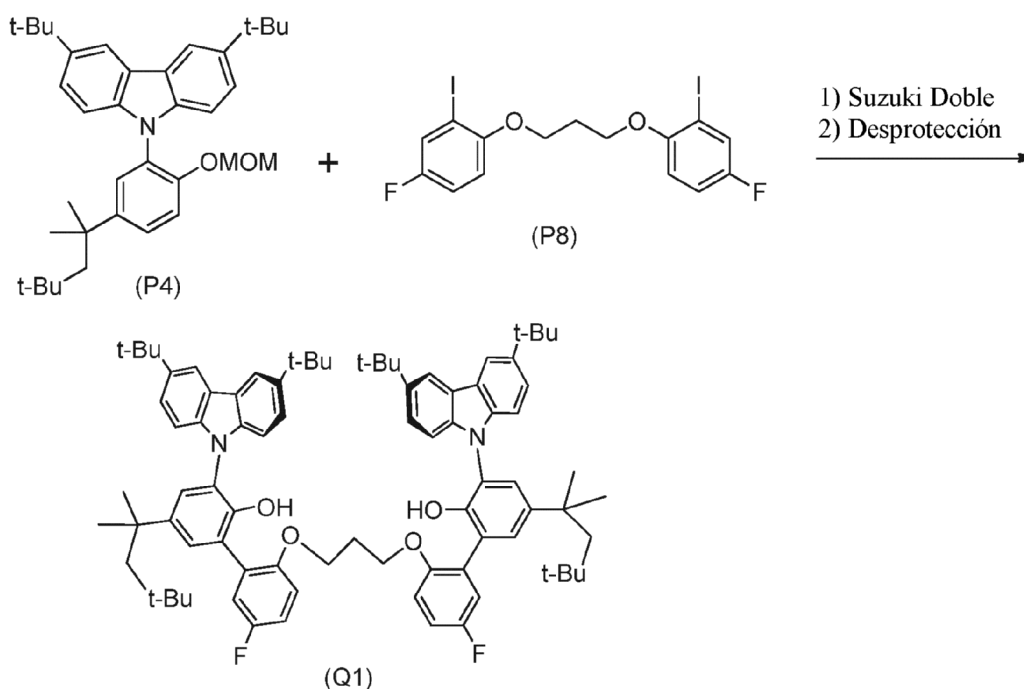
Preparación 12: Preparación del intermedio de 1,3-bis(2-yodo-4-metilfenoxi)propano, (P14).

De manera similar a la preparación (P8) (Preparación 8) exceptuando el uso de (P11) (Preparación 11) en lugar de (P7), preparar 1,3-bis(2-yodo-4-metilfenoxi)propano bruto, (P12) a partir de 2-yodo-4-metilfenol (P11) y purificar mediante cristalización a partir de acetonitrilo para proporcionar (P12) purificado en forma de sólido.

Preparación 13: Preparación del intermedio de 1-(4-cloro-2-yodofenoxi)-3-(4-fluoro-2-yodofenoxi)propano, (P13).

De forma similar a la preparación (P8) (Preparación 8) exceptuando el uso de una mezcla de cantidades equimolares (P7) (Preparación 7) y (P9) (Preparación 9) en lugar de (P7), preparar 1-(4-cloro-2-yodofenoxi)-3-(4-fluoro-2-yodofenoxi)propano bruto, (P13), y purificar mediante cristalización a partir de acetonitrilo para proporcionar (P13) en forma de sólido blanco.

A continuación se describen ejemplos no limitantes de la presente invención que ilustran algunas realizaciones específicas y las ventajas anteriormente mencionadas de la presente invención. Las realizaciones preferidas de la presente invención incorporan una limitación, y más preferentemente cualesquiera dos, limitaciones de los Ejemplos, limitaciones que en modo alguno sirven como base para las reivindicaciones modificadas.

EJEMPLOS DE LA PRESENTE INVENCION**Ejemplo Q1: preparación de ligando, 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bipenill-2-ol, (Q1).**

(Procedimiento General para la Reacción Doble de Suzuki y Reacción de Desprotección). A una disolución agitada de 3,5 g (6,64 mmoles) de 3,6-di-terc-butil-9-(2-(metoximetoxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol (P4), Preparación 3 en 40 ml de tetrahidrofurano a 0°C bajo atmósfera de nitrógeno añadir 3,50 ml (8,75 mmoles) de n-butillio (disolución de 2,5 M en hexanos) durante un período de 10 minutos. Agitar la disolución resultante a 0°C durante tres horas más. Añadir borato de tri-isopropilo (2,0 ml, 8,67 mmoles) y continuar la agitación a 0°C durante 1 hora. Calentar lentamente la mezcla a temperatura ambiente, y agitar durante 3 horas más a temperatura ambiente. Concentrar la mezcla de reacción caliente hasta sequedad mediante evaporación rotatoria, y añadir 100 ml de agua enfriada en hielo. Acidificar la mezcla resultante usando ácido clorhídrico acuoso 2 normal (N) y extraer con cloruro de metileno. Retirar el disolvente (cloruro de metileno) por medio de evaporación rotatoria, y disolver el residuo en 45 ml de dimetoxieteno. Tratar esta disolución con una disolución de 0,80 g de NaOH en 16 ml de agua, 16 ml de tetrahidrofurano y 1,70 g (3,29 mmoles) de 1,3-bis(4-fluoro-2-yodofenoxi)propano (P8), Preparación 8. Purgar el sistema resultante con gas de nitrógeno, y añadir 0,15 g (0,13 mmoles) de Pd(PPh₃)₄ (Ph es fenilo). Calentar la mezcla resultante a 85°C durante 36 horas bajo atmósfera de gas de nitrógeno. Enfriar la mezcla de reacción, y retirar los volátiles por medio de evaporación. Tratar el residuo resultante con 100 ml de agua, y extraer con cloruro de metileno. Lavar la disolución de cloruro de metileno con agua y salmuera y secar sobre sulfato de magnesio anhidro. Hacer pasar la disolución seca resultante a través de un lecho pequeño de gel de sílice, y concentrar por medio de evaporación rotatoria. Disolver el residuo resultante en 25 ml de tetrahidrofurano, y calentar la disolución de THF con 150 ml de metanol y 0,40 ml de ácido clorhídrico concentrado. Colocar a reflujo la disolución resultante durante 10 horas. Enfriar la disolución y hacerla pasar a través de un lecho pequeño de gel de sílice y lavar con metanol. Mantener la disolución resultante en una campana y permitir la evaporación lenta del disolvente para proporcionar un sólido precipitado. Filtrar el precipitado y secarlo a presión reducida para dar lugar a 2,59 g (64 %) de (Q1) en forma de sólido coloreado crema.

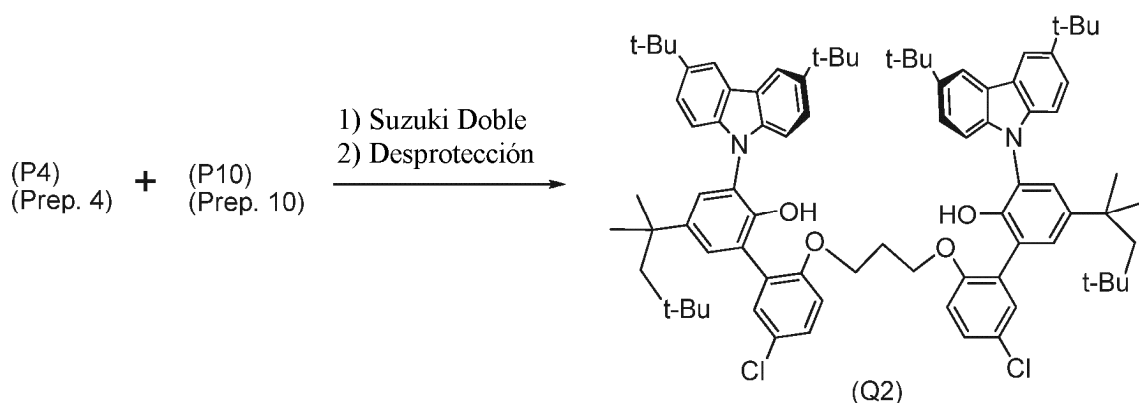
RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆) δ 8,47 (d, *J* = 1,9 Hz, 4H), 7,50 (dd, *J* = 8,6, 1,9 Hz, 4H), 7,41 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,30 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,28 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H), 7,03 (dd, *J* = 8,6, 3,2 Hz, 2H), 6,58 (ddd, *J* = 8,9, 8,0, 3,2 Hz, 2H), 5,93 (dd, *J* = 9,1, 4,4 Hz, 2H), 5,38 (s, 2H), 3,63 (t, *J* = 5,5 Hz, 4H), 1,58 (p, *J* = 5,7 Hz, 2H), 1,50 (s, 4H), 1,44 (s, 36H), 1,16 (s, 12H), 0,76 (s, 18H).

RMN ¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆) δ 157,59 (d, *J* = 239,8 Hz), 151,79 (d, *J* = 1,8 Hz), 148,69 (s, *J* = 3,3 Hz), 143,23 (s), 142,99 (s), 140,75 (s), 129,55 (s), 128,56 (d, *J* = 7,6 Hz), 128,29 (s), 127,71 - 127,58 (m), 126,74 (d, *J* = 0,8 Hz), 125,00 (s), 124,27 (s), 124,14 (s), 118,51 (d, *J* = 23,2 Hz), 116,87 - 116,68 (m), 115,63 (d, *J* = 22,8 Hz), 113,45 - 113,20 (m), 110,11 - 109,94 (m), 65,00 (s), 57,10 (s), 38,21 (d, *J* = 7,9 Hz), 34,86 (s), 32,44 (s), 32,18 (s), 31,97 (s), 31,55 (s), 28,89 (s).

RMN ¹⁹F (282 MHz, CDCl₃) δ -122,22 (s).

ES-HRMS: *m/e* calculado para (M+H, C₈₃H₁₀₁N₂F₄O₄) 1227,7729, encontrado 1227,7729.

Ejemplo Q2: Preparación de ligando de 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol, (Q2).

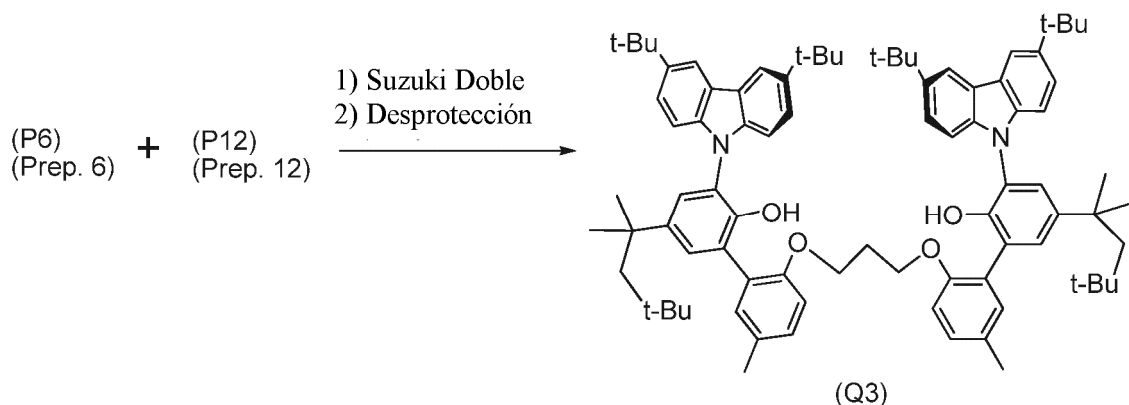


De manera similar a la preparación de (Q1) (Ejemplo Q1) exceptuando el uso de (P10) (Preparación 10) en lugar de (P8), preparar (Q2) bruto. Purificar (Q2) bruto por medio de cromatografía instantánea sobre gel de sílice usando tetrahidrofurano al 3 % en hexanos para permitir la obtención de (Q2) en forma de sólido.

RMN ¹H (CDCl₃) δ 8,30 (d, *J* = 1,65 Hz, 4H), 7,43 (dd, *J* = 1,8 y 8,52 Hz, 4H), 7,34 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H), 7,19 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H), 7,13 (d, *J* = 2,75 Hz, 2H), 7,01 (d, *J* = 8,52 Hz, 4H), 6,60 (dd, *J* = 2,6 y 8,79 Hz, 2H), 5,75 (d, *J* = 8,79 Hz, 2H), 4,95 (s, 2H), 5,22 (t, *J* = 5,22 Hz, 4H), 1,93 (quintete, *J* = 5,22 Hz, 2H), 1,68 (s, 4H), 1,48 (s, 36 H), 1,34 (s, 12H) y 0,78 (s, 18H);

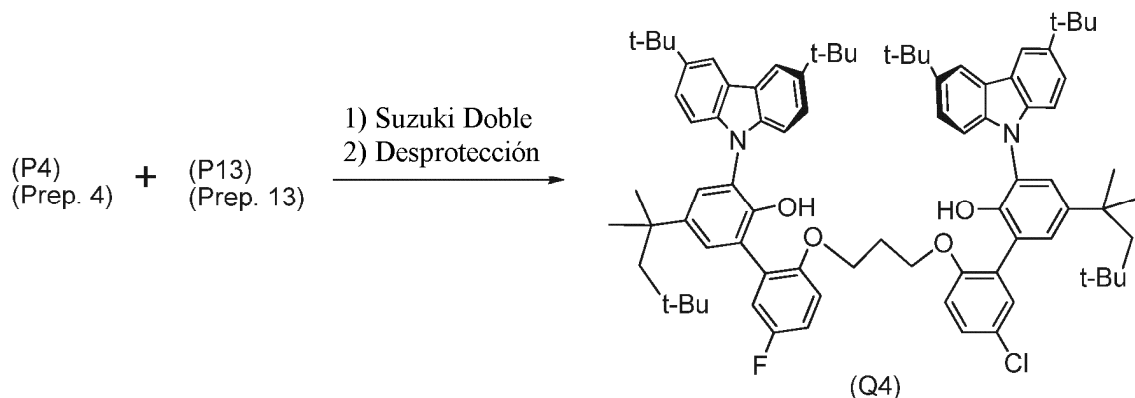
RMN ¹³C (CDCl₃) δ 155,95, 147,78, 142,93, 142,70, 139,83, 130,99, 129,13, 128,87, 128,08, 127,10, 125,71, 123,78, 123,66, 123,43, 116,36, 112,48, 109,21, 64,26, 57,16, 38,17, 34,78, 32,42, 32,09, 31,88, 31,83, 31,54 y 28,83; MS m/e 1276,7388 (M+ NH₄), Calculado para C₈₃H₁₀₀N₂Cl₂O₄+NH₄ 1276,7398.

5 **Ejemplo Q3 Preparación del ligando de 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q3).**



10 De manera similar a la preparación de (Q1) (Ejemplo Q1) exceptuando el uso de 3,6-di-terc-butil-9-(2-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol, (P6) (Preparación 6) en lugar de (P4) y uso de 1,3-bis(2-yodo-4-metilfenoxi)propano, (P12) (Preparación 12) en lugar de (P8) para proporcionar (Q3). Disolver el (Q3) bruto en 100 ml de THF/MeOH (1:1; "MeOH" es metanol), calentar la disolución a 50°C, añadir una cantidad catalítica de ácido para-toluensulfónico (o ácido clorhídrico concentrado) y agitar durante 5 horas. Retirar el disolvente y purificar parcialmente el residuo restante por medio de cromatografía instantánea sobre gel de sílice usando acetato de etilo al 5 % en volumen en hexanos para proporcionar el material parcialmente purificado. Purificar el material parcialmente purificado por medio de cristalización a partir de THF/MeOH para proporcionar (Q3) en forma de sólido.

15 **Ejemplo Q4: Preparación de ligando de 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))-1-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q4).**



20 De manera similar a la preparación de (Q1) (Ejemplo Q1) exceptuando el uso de (P13) (Preparación 13) en lugar de (P8), preparar (Q4) bruto. Purificar (Q4) bruto por medio de cromatografía instantánea sobre gel de sílice usando tetrahidrofurano al 3 % en hexanos para permitir la obtención de (Q4) en forma de sólido.

Ejemplos Q5 a Q20: Preparación de ligandos (Q5) a (Q20)

De manera similar a la preparación de los Ejemplos Q1 a Q4, se pueden preparar los complejos de metal-ligando (Q5) a (Q20).

25 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-octil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol) (Q5);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-etil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q6);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-octil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(terc-butil)bifenil-2-ol), (Q7);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)-5',6'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q8);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-ciano-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q9);

5 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-dimetilamino-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q10);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-ciclopropil-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q11);

10 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-fluoro-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(terc-butil)bifenil-2-ol), (Q12);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-6-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q13);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-trifluorometil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q14);

15 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-(terc-butil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q15);

(2',2''-(1,3-dimetilpropan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q16);

20 (2',2''-(butan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q17);

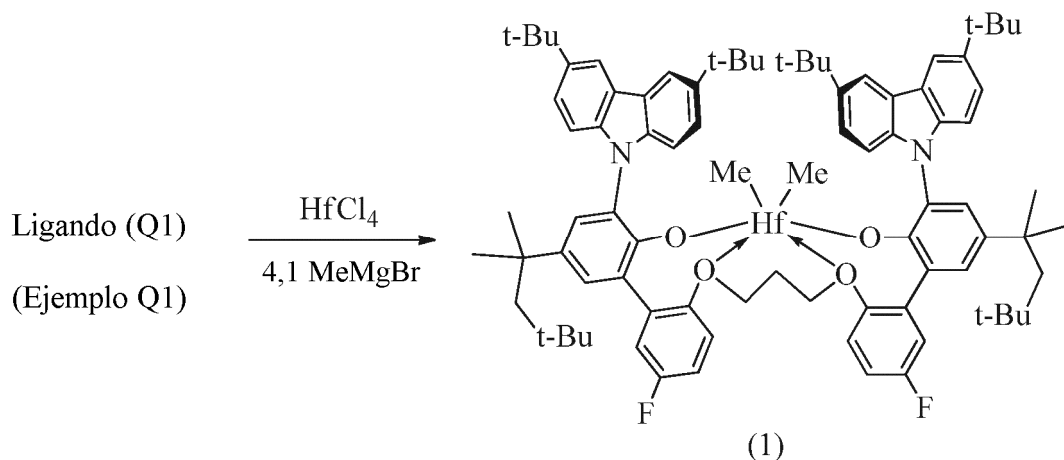
(2',2''-(ciclopentan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q18);

(2',2''-(2,2-dimetil-2-silapropan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q19); y

25 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(N-metil-aza))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-(terc-butil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol), (Q20).

Las estructuras de los ligandos (Q1) a (Q8) se muestran en la Figura 5. Las estructuras de los ligandos (Q9) a (Q16) se muestran en la Figura 6. Las estructuras de los ligandos (Q17) a (Q20) se muestran en la Figura 7. En las Figuras 5 a 7, "t-butilo" es sinónimo de ter-butilo, butilo terciario y 1,1-dimetiletilo. "Me" significa metilo. "Et" significa etilo. "t-octilo" es sinónimo de terc-octilo, octilo terciario y 1,1,3,3-tetrametilbutilo. "Ph" significa fenilo. "-CN" es ciano.

Ejemplo 1: Preparación de (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (1).



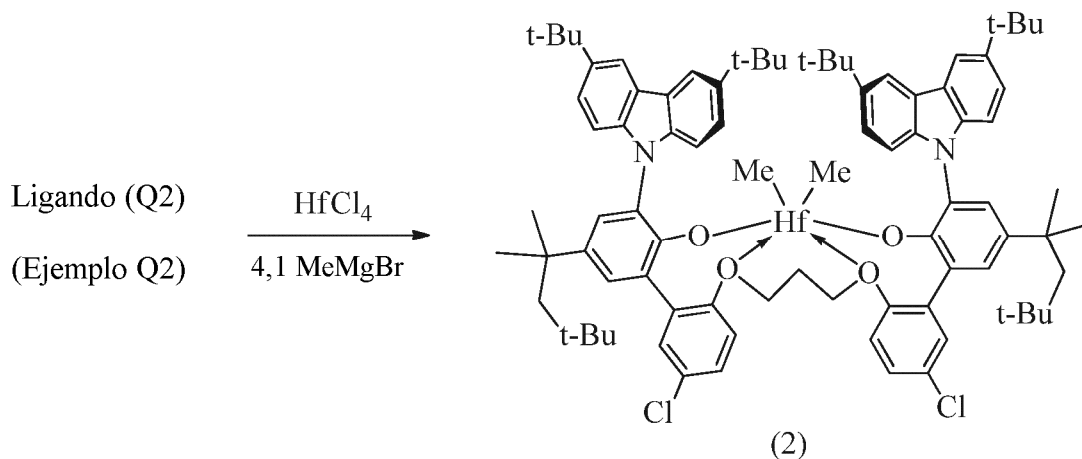
35 A una disolución de 40 ml de tolueno que contiene ligando de 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol) (Q1), Ejemplo Q1, y HfCl₄ añadir 4,1 equivalentes molares de bromuro de metil magnesio (MeMgBr) a temperatura ambiente. Tras agitar durante 1,5 horas, retirar el disolvente a presión reducida. Al residuo resultante añadir 10 ml de tolueno y 30 ml de hexano. Filtrar la mezcla

resultante para proporcionar un filtrado incoloro. Retirar el disolvente para proporcionar un sólido blanco. Disolver el sólido en aproximadamente 30 ml de hexano, y retirar el hexano a presión reducida. Añadir al residuo 25 ml de hexano, disolviendo parcialmente el residuo. Retirar el disolvente a presión reducida para proporcionar 1,92 g (101 %) de (1) (rendimiento mayor de 100 % debido a que (1) contiene una pequeña cantidad de tolueno).

- 5 RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆) δ 8,59 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H), 8,39 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H), 7,70 - 7,66 (m, 4H), 7,64 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,57 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 7,44 (dd, *J* = 8,8, 1,9 Hz, 2H), 7,24 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 6,96 (dd, *J* = 8,9, 3,2 Hz, 2H), 6,56 (ddd, *J* = 8,9, 7,4, 3,2 Hz, 2H), 4,98 (dd, *J* = 8,9, 5,0 Hz, 2H), 3,77 (dt, *J* = 10,3, 5,2 Hz, 2H), 3,09 (dt, *J* = 10,3, 5,8 Hz, 2H), 1,63 (d, *J* = 14,5 Hz, 2H), 1,58 (d, *J* = 14,5 Hz, 2H), 1,51 (s, 18H), 1,30 (s, 18H), 1,26 (s, 6H), 1,22 (s, 6H), 1,10 (dt, *J* = 10,8, 5,3 Hz, 2H), 0,81 (s, 18H), -1,00 (s, 6H).
- 10 RMN ¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆) δ 160,70 (d, *J* = 246,5 Hz), 154,43 (s), 151,25 (d, *J* = 2,5 Hz), 143,11 (s), 142,80 (s), 141,11 (s), 140,28 (s), 140,03 (s), 135,36 (d, *J* = 8,2 Hz), 129,40 (s), 128,14 (s), 127,73 (s), 127,54 (s), 125,67 (d, *J* = 8,8 Hz), 125,33 (s), 125,03 (s), 123,19 (s), 122,76 (s), 118,35 (d, *J* = 23,4 Hz), 117,07 (s), 115,96 (d, *J* = 22,5 Hz), 115,89 (s), 112,71 (s), 108,86 (s), 77,10 (s), 57,11 (s), 49,56 (s), 38,19 (s), 34,94 (s), 34,73 (s), 32,53 (s), 32,34 (s), 32,06 (s), 32,01 (s), 31,55 (s), 29,32 (s).
- 15 RMN ¹⁹F (282 MHz, C₆D₆) δ -113,95 (m).

La Figura 8 muestra un dibujo ORTEP de una estructura de cristal individual procedente del análisis por rayos-X del complejo de metal-ligando de la invención (Ejemplo 1). En la Figura 8 se omiten los átomos de hidrógeno por motivos de claridad.

- 20 **Ejemplo 2: Preparación de (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (2).**

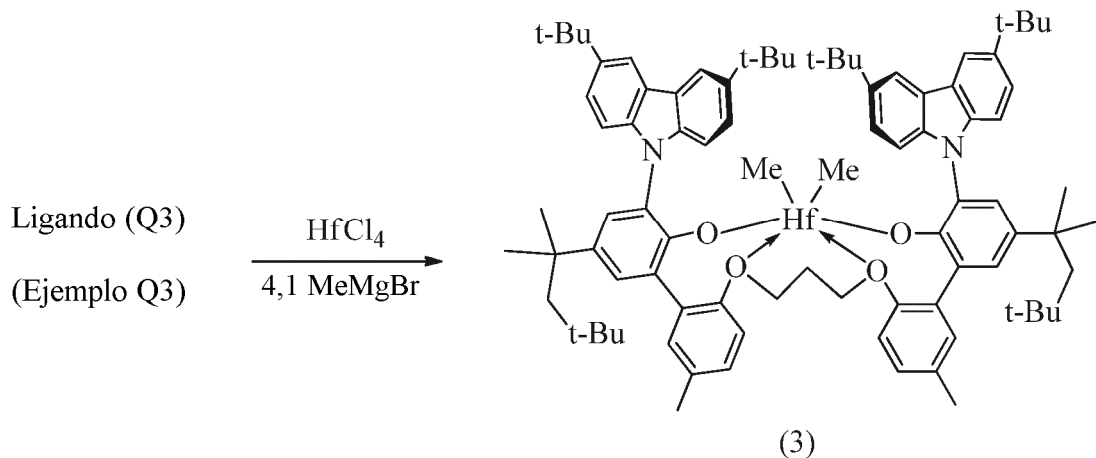


Repetir el procedimiento de Ejemplo 1 exceptuando el uso del Ligando (Q2) en lugar del ligando (Q1) para proporcionar (2) en forma de sólido.

- 25 RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆) δ 8,54 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H), 8,34 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H), 7,98 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,94 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,80 (dd, *J* = 8,6, 1,9 Hz, 2H), 7,65 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 7,43 (dd, *J* = 8,8, 1,9 Hz, 2H), 7,16 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,06 (d, *J* = 2,6 Hz, 2H), 6,66 (d, *J* = 2,6 Hz, 2H), 3,91 (dt, *J* = 10,3, 5,1 Hz, 2H), 3,28 (dt, *J* = 10,6, 5,5 Hz, 2H), 1,65 (d, *J* = 14,5 Hz, 2H), 1,59 (s, 18H), 1,56 (d, *J* = 14,5 Hz, 2H), 1,35 (s, 18H), 1,31 (dt, *J* = 10,6, 5,1 Hz, 2H), 1,24 (s, 6H), 1,21 (s, 6H), 0,83 (s, 18H), -0,73 (s, 6H).
- 30 RMN ¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆) δ 153,27 (s), 149,70 (s), 142,90 (s), 142,82 (s), 141,01 (s), 139,97 (s), 139,59 (s), 132,18 (s), 131,96 (s), 130,46 (s), 129,43 (s), 128,90 (s), 128,60 (s), 127,24 (s), 127,10 (s), 125,78 (s), 124,42 (s), 123,64 (s), 123,31 (s), 117,40 (s), 116,09 (s), 113,48 (s), 110,22 (s), 76,49 (s), 57,49 (s), 50,04 (s), 38,23 (s), 35,00 (s), 34,72 (s), 32,53 (s), 32,37 (s), 32,03 (s), 31,97 (s), 31,75 (s), 31,29 (s), 29,67 (s).

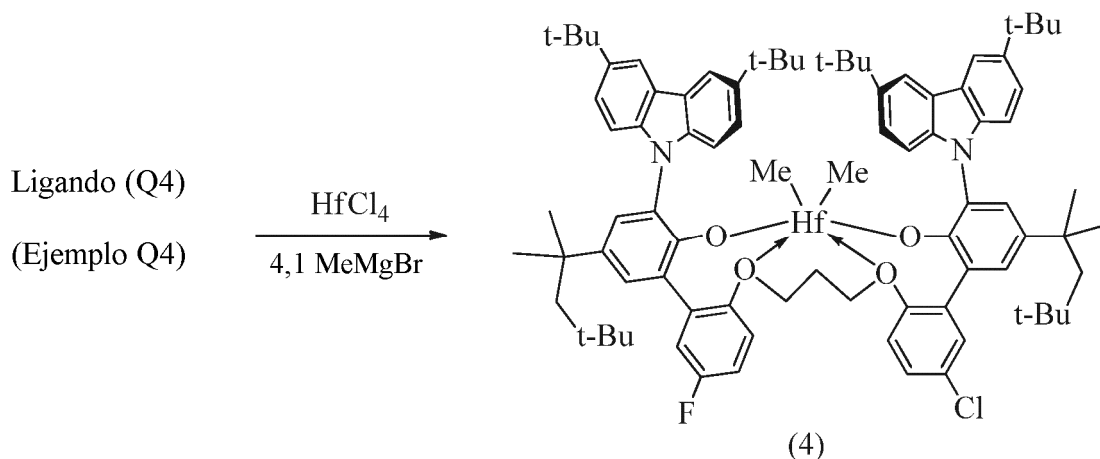
- 35 La Figura 9 muestra un dibujo de ORTEP de una estructura de cristal individual procedente del análisis de rayos-X del complejo de metal-ligando de la invención (2) (Ejemplo 2). En la Figura 9 los átomos de hidrógeno se omiten por motivos de claridad.

Ejemplo 3: Preparación de (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (3).



5 Repetir el procedimiento del Ejemplo 1 excepto el uso del Ligando (Q3) en lugar del ligando (Q1) para proporcionar (3) en forma de sólido.

Ejemplo 4: Preparación de 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))-1-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (4).



10 Repetir el procedimiento del Ejemplo 1 exceptuando el uso del Ligando (Q4) en lugar del ligando (Q1) en forma de sólido.

Ejemplos 5 a 20: Preparación de complejos de metal-ligando (5) a (20)

De manera similar a la preparación de los Ejemplos 1 a 4, exceptuando cuando los materiales de partida alternativos se usan según resulte apropiado, se pueden preparar los complejos de metal-ligando (5) a (20).

15 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-octil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (5);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-etil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (6);

20 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-octil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(terc-butil)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (7);

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)-5',6'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio (8);

- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-ciano-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio (9);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-dimetilamino-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio (10);
- 5 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-ciclopropil-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (11);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-fluoro-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(terc-butil)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (12);
- 10 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-6-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (13);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-trifluorometil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio (14);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-(terc-butil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio (15);
- 15 (2',2''-(1,3-dimetilpropan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio (16);
- (2',2''-(butan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio (17);
- 20 (2',2''-(ciclopentan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio (18);
- (2',2''-(2,2-dimetil-2-silapropan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-yl)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (19);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(N-metil-aza))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-(terc-butil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (20);
- 25 Las estructuras de los complejos (1) a (6) de metal-ligando se muestran en la Figura 10. Las estructuras de los complejos (9) a (16) de metal-ligando se muestran en la Figura 11. Las estructuras de los complejos (17) a (20) de metal-ligando se muestran en la Figura 12. En las Figuras 10 a 12, "t-butilo" es sinónimo de terc-butilo, butilo-terciario y 1,1-dimetiletilo. "Me" significa metilo. "Et" significa etilo. "Ph" significa fenilo. "t-octilo" es sinónimo de terc-octilo, octilo terciario y 1,1,3,3-tetrametilbutilo. "-CN" es ciano.
- 30 En algunas realizaciones, al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es un complejo (1) de metal-ligando. En algunas realizaciones, al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es un complejo (2) de metal-ligando. En algunas realizaciones, al menos uno de al menos un complejo de metal ligando de fórmula (I) es el complejo (3) de metal-ligando. En algunas realizaciones, al menos uno del al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es el complejo (4) de metal-ligando. En algunas realizaciones, al menos uno del al menos un complejo de metal ligando de fórmula (I) son los complejos (5) a (20) de metal-ligando.
- 35

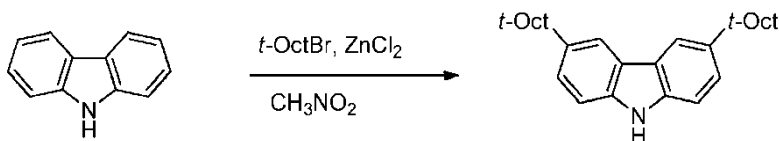
Ejemplos 21 a 40: Preparación de los complejos de metal ligando (21) a (40)

De manera similar a la preparación de los Ejemplos 1 a 20 exceptuando el uso de tetracloruro de circonio en lugar de tetracloruro de hafnio, se pueden preparar los complejos (21) a (40) de metal-ligando.

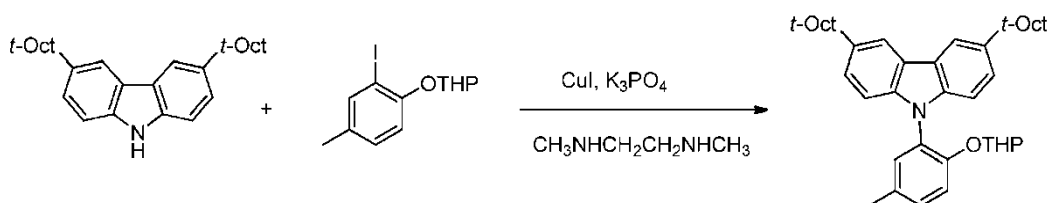
- 40 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (21)
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (22);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (23);
- 45 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))-1-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (24);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-octil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (25);

- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-etil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (26);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (27);
- 5 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)-5',6'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (28);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-ciano-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (29);
- 10 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-dimetilamino-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (30);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-ciclopropil-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (31);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-fluoro-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(terc-butil)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (32);
- 15 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(5'-metoxi-3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-(terc-butil)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (33);
- (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-trifluorometil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (34);
- 20 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-(terc-butil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (35);
- (2',2''-(1,3-dimetilpropan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (36);
- (2',2''-(butan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (37);
- 25 (2',2''-(ciclopentan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (38);
- (2',2''-(2,2-dimetil-2-silapropan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (39); y
- 30 (2',2''-(propan-1,3-diilbis(N-metil-aza))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-(terc-butil)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-circonio, (40).

Ejemplo 41

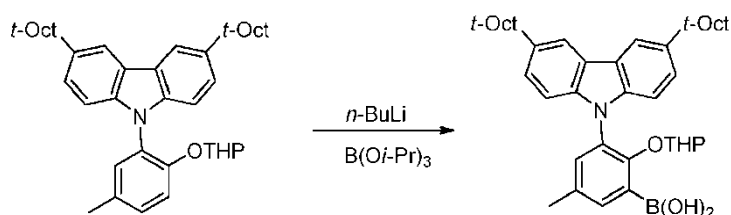


Preparación de 3,6-bis-(2,2,4,4-tetrametilbutil)-carbazol. Se suspenden $ZnCl_2$ (36,8 g, 276 mmoles) y carbazol (21,0 g, 126 mmoles) en 600 ml de nitrometano en un recipiente de 1 qt en una caja seca. Se añade gota a gota bromuro de t-octilo (53,4 g, 276 mmoles) a la suspensión de color gris-verde por medio de un embudo de adición. La mezcla se vuelve una disolución negra durante la adición. Se permite la agitación de la disolución a temperatura ambiente durante dos horas y posteriormente se vierte en 500 ml de agua con hielo. Se extrae el producto de la mezcla con 500 ml y 250 ml de CH_2Cl_2 . Se secan las partes orgánicas combinadas con $MgSO_4$, se filtra y se somete a evaporación rotatoria para dar lugar a un residuo negro. Este residuo se introduce en 200 ml de tolueno, se hace pasar a través de un tapón de sílice y se lava a través del mismo con 150 ml de tolueno. Se reduce la disolución amarilla a un sólido en el evaporador rotatorio. Este material se recrystaliza a partir de 100 ml de hexano a $-13^\circ C$. Se recogen 27 g (55%) de cristales blancos. La cristalización únicamente mejoró de forma moderada la pureza del producto: RMN 1H ($CDCl_3$): δ 8,02 (d, $J_{H-H} = 1,6$ Hz, 2 H), 7,80 (s a, 1 H, NH), 7,42 (dd, $J_{H-H} = 8,6, 1,8$ Hz, 2 H), 7,29 (d, $J_{H-H} = 8,5$ Hz, 2 H), 1,83 (s, 4 H, CH_2), 1,49 (s, 12 H, CMe_2), 0,72 (s, 18 H, CMe_3).



5 **Preparación de 5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)-3,6-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol.** Se disuelve el 2-(2-yodo-4-metilfenoxi)tetrahidro-2H-pirano (12,0 g, 44,3 mmoles) en 250 ml de dioxano en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Se añaden el 3,6-bis-(2,2,4,4-tetrametilbutil)-carbazol (19,1 g, 48,7 mmoles), K₃PO₄ (18,8 g, 88,5 mmoles), N,N'-dimetiletilendiamina (1,98 g, 23,0 mmoles) y CuI (2,11 g, 11,1 mmoles) y se coloca la mezcla a reflujo durante cuatro días con un condensador de Stevens en la caja seca. Se saca la mezcla de la caja seca y se filtra para retirar las sales. A continuación, se hace pasar la disolución a través de un tapón de alúmina y se somete a evaporación rotatoria para dar lugar a un aceite dorado. El análisis de GC/Espectrometría de Masas y RMN ¹H revela que la mezcla es 70 % del producto deseado. El material se recrystaliza a partir de hexanos fríos (11,5 g, 44,7% de rendimiento).

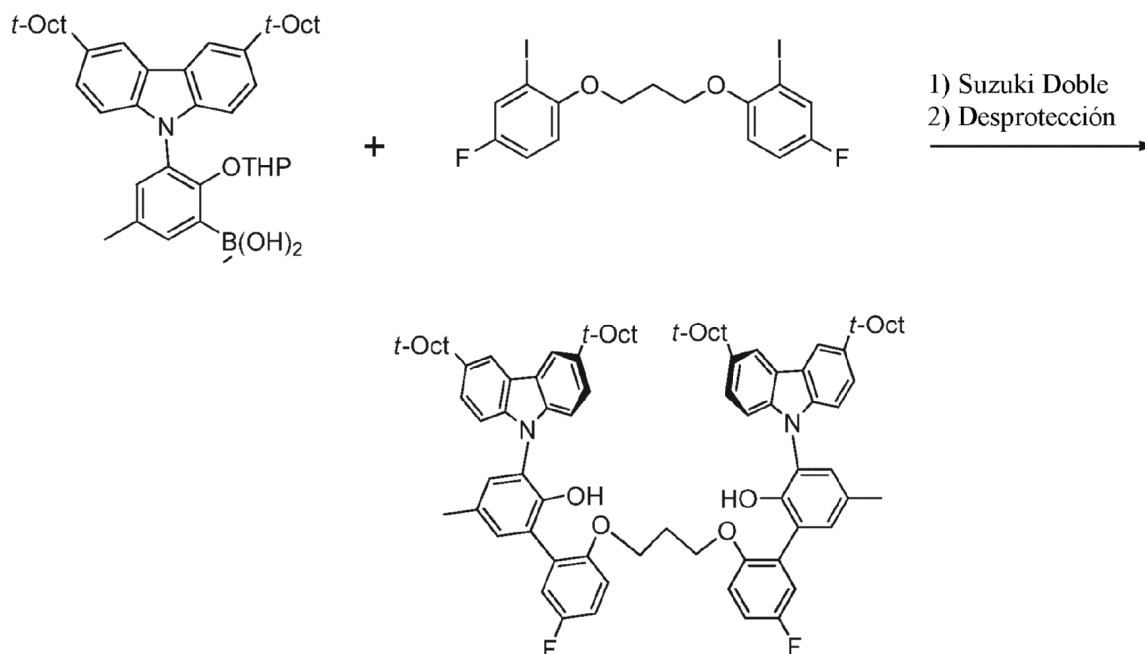
10



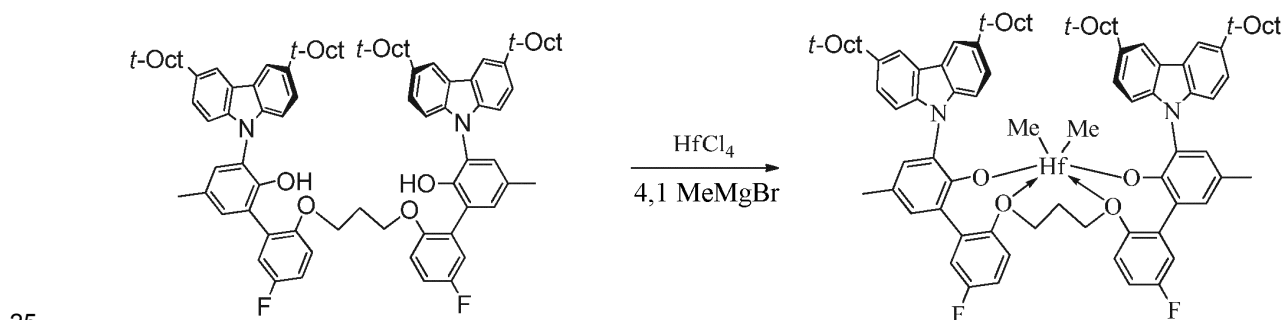
15 **Preparación de ácido (3-(3,6-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol-9-il)-5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)borónico.** Se disuelve el 9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)-3,6-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol (5,00 g, 8,6 mmoles) en 50 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 250 ml en un baño de agua con hielo. Se añade gota a gota n-BuLi (7,0 ml de una disolución de 1,6 M en hexano, 11,2 mmoles) por medio de una jeringa (la disolución se vuelve de color amarillo) y se agita la disolución marrón durante 3 horas. Se añade trisisopropilborato (2,37 ml, 11,2 mmoles) gota a gota por medio de una jeringa y se agita la disolución durante una hora, tiempo durante el cual la mezcla se vuelve turbia y de color oscurecido. Se inactiva la mezcla con 100 ml de agua con hielo. Se extrae la disolución con 2x100 ml de Et₂O. Se secan las partes combinadas con MgSO₄, se filtran y se evaporan de forma rotatoria hasta obtener un sólido blanco (5,1 g). Se añade este sólido a 200 ml de agua y se agita durante 1,5 horas. Se extrae la mezcla con 150 y 100 ml de Et₂O. Se seca el extracto orgánico combinado con MgSO₄, se filtra y se evapora de forma rotatoria para dar 4,2 g (rendimiento de 78 %) de un polvo blanco. RMN ¹H (CDCl₃): δ 8,07 (d, JH-H = 1,4 Hz, 1 H, CBZ), 8,04 (d, JH-H = 1,4 Hz, 1 H, CBZ), 7,69 (d, JH-H = 2,3 Hz, 1 H, arilo), 7,42 (dd, JH-H = 8,6, 1,8 Hz, 2 H, CBZ), 7,40 (dd, JH-H = 8,6, 1,7 Hz, 1 H, CBZ), 7,37 (d, JH-H = 2,3 Hz, 1 H, arilo), 7,18 (d, JH-H = 8,6 Hz, 1 H, CBZ), 6,99 (d, JH-H = 8,6 Hz, 1 H, CBZ), 6,34 (s, 2 H, OH), 3,80 (m, 2 H, THP), 2,91 (m, 1 H, THP), 2,39 (s, 3 H, arilo, Me), 1,89 (dd, JH-H = 12,8, 4,2 Hz, 2 H, ¹OCT CH₂), 1,82 (d, JH-H = 14,5 Hz, 2 H, ¹OCT CH₂), 1,55 (s, 3 H, ¹OCT CMe₂), 1,52 (s, 3 H, ¹OCT CMe₂), 1,48 (s, 3 H, ¹OCT CMe₂), 1,45 (s, 3 H, ¹OCT CMe₂), 0,71 (s, 9 H, ¹OCT ^tBu), 0,70 (s, 9 H, ¹OCT ^tBu).

20

25



5 **Preparación de 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-metil-bifenil-2-ol.** Se disuelve el ácido (3,6-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol-9-il)-5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)borónico en 20 ml de dimetoxietano. Posteriormente, se trata esta disolución con una disolución de NaOH (0,58 g, 14,5 mmoles) en 10 ml de tetrahidrofurano y 1,3-bis(4-fluoro-2-yodofenoxy)propano (1,25 g, 2,42 mmoles). Se purga el sistema con nitrógeno y se añade Pd(PPh₃)₄ (98 mg, 0,08 mmoles). Se calienta posteriormente la mezcla a 85°C durante la noche bajo atmósfera de nitrógeno. Se enfría la mezcla de reacción y se retira el material volátil por medio de evaporación rotatoria. Se trata el residuo con 40 ml de agua y se extrae con 2x40 ml de cloruro de metileno. Se lava la disolución de cloruro de metileno con 40 ml de cada uno de agua y salmuera, y se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. Se concentra esta disolución por medio de evaporación rotatoria. Se disolvió el residuo en 25 ml de tetrahidrofurano y se trató con 20 ml de metanol y 0,25 ml de ácido clorhídrico concentrado. A continuación, se coloca la disolución a reflujo durante 4 horas. Se reduce la disolución a un sólido amarillo (3,5 g). Se introduce este material en 10 ml de Et₂O y se forman fases con 30 ml de MeOH. Se permite la evaporación de Et₂O y se produce la deposición de un material amarillo pálido (1,9 g, 62 %) en la parte inferior del matraz. El espectro de RMN ¹H de este material está limpio y es coherente con el producto deseado. Se recogen 0,34 g adicionales (68 % de rendimiento total) tras dos recristalizaciones del licor materno a -13°C. RMN ¹H NMR (CDCl₃): δ 8,15 (d, J_{H-H} = 1,3 Hz, 4 H, CBZ), 7,38 (dd, J_{H-H} = 8,6, 1,6 Hz, 4 H, CBZ), 7,17 (d, J_{H-H} = 2,0 Hz, 2 H, p-Me-arilol H), 7,03 (d, J_{H-H} = 2,0 Hz, p-Me-arilol H), 7,01 (d, J_{H-H} = 8,6 Hz, 4 H, CBZ), 6,94 (dd, J_{H-H(F)} = 8,8, 3,1 Hz, 2 H, p-F-arilol H), 6,44 (td, J_{H-H(F)} = 8,9, 3,1 Hz, 2 H, p-F-arilo H), 5,95 (dd, J_{H-H(F)} = 9,0, 4,4 Hz, 2 H, p-F-arilol H), 5,28 (s, 2 H, OH), 3,79 (t, J_{H-H} = 5,4 Hz, 4 H, OCH₂), 2,30 (s, 6 H, p-Me), 1,97 (quintete, J_{H-H} = 5,4 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 1,85 (s, 8 H, ^tOCT CH₂), 1,50 (s, 24 H, ^tOCT CMe₂), 0,74 (s, 36 H, ^tOCT CMe₃). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 156,9 (d, J_{C-F} = 565 Hz, ipso C-F), 151,2, 148,0, 142,0, 139,6, 131,7, 130,3, 129,4, 127,7 (d, J_{C-F} = 7,8 Hz, meta a C-F), 126,6, 124,7, 124,5, 123,4, 118,0 (d, J_{C-F} = 23,4 Hz, orto a C-F), 117,0, 115,1 (d, J_{C-F} = 22,6 Hz, orto a C-F), 112,7 (d, J_{C-F} = 8,5 Hz, meta a C-F), 109,1, 64,8, 57,3, 38,7, 32,5, 32,2, 31,9, 28,8, 20,5.



25 **Preparación de ((2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-metil-bifenil-2-ol)dimetil-hafnio.** Se suspende el 2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-bis(2,4,4-

trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-metil-bifenil-2-ol (1,88 g, 1,50 mmoles) y HfCl_4 (0,48 g, 1,50 mmoles) en 30 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de schlenk y se enfría en un baño de hielo-agua. Se añade gota a gota bromuro de metilmagnesio (3,0 M, 2,3 ml, 6,75 mmoles) a la mezcla amarillo-verde por medio de una jeringa. Se agita la disolución y se calienta lentamente a temperatura ambiente. Tras la adición del reactivo de Grignard, la disolución se vuelve de color ligeramente oscuro. Se agita la disolución durante 3,5 horas. Se reduce la disolución a sequedad a vacío, y se extraen los sólidos con 50 ml de tolueno. Se filtra la mezcla y se lavan los sólidos oscuros con 25 ml de tolueno adicionales. Se reduce el filtrado incoloro a sequedad a vacío para proporcionar 1,15 g (52 %) de un sólido de color blanco-amarillo. RMN ^1H (CDCl_3): δ 8,24 (d, $J_{\text{H-H}} = 1,3$ Hz, 2 H, CBZ), 8,05 (d, $J_{\text{H-H}} = 1,3$ Hz, 2 H, CBZ), 7,38 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8,6, 1,6$ Hz, 4 H, CBZ), 7,36 (d, $J_{\text{H-H}} = 1,9$ Hz, 2 H, p-Me-arilo H), 7,02 (d, $J_{\text{H-H}} = 2,1$ Hz, 2 H, p-Me-arilo H), 6,94 (dd, $J_{\text{H-H(F)}} = 8,8, 3,1$ Hz, 2 H, p-F-arilol H), 6,26 (td, $J_{\text{H-H(F)}} = 7,3, 3,2$ Hz, 2 H, p-F-arilol H), 4,71 (dd, $J_{\text{H-H(F)}} = 9,0, 5,0$ Hz, 2 H, p-F-arilol H), 3,81 (m, 2 H, OCH_2), 3,41 (m, 2 H, OCH_2), 2,34 (s, 6 H, p-Me), 1,89 (s, 4 H, $^1\text{OCT CH}_2$), 1,86 (d, $J_{\text{H-H}} = 15$ Hz, 2 H, $^1\text{OCT CH}_2$), 1,76 (d, $J_{\text{H-H}} = 15$ Hz, 2 H, $^1\text{OCT CH}_2$), 1,64 (s, 6 H, $^1\text{OCT CMe}_2$), 1,55 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,51 (s, 6 H, $^1\text{OCT CMe}_2$), 1,45 (s, 6 H, $^1\text{OCT CMe}_2$), 1,38 (s, 6 H, $^1\text{OCT CMe}_2$), 0,81 (s, 18 H, $^1\text{OCT CMe}_3$), 0,73 (s, 18 H, $^1\text{OCT CMe}_3$), -1,61 (s, 6 H, Hf-Me).

En algunas realizaciones al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es uno cualquiera de los complejos de metal-ligando (21) a (40).

En algunas realizaciones, al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es uno cualquiera de los complejos de metal ligando (1) a (20), excepto en el que hafnio se sustituye por titanio. En algunas realizaciones, al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es uno cualquiera de los complejos (21) y (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-titanio (41).

en algunas realizaciones al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es uno cualquiera de los complejos de metal-ligando (1) a (20) excepto cuando hafnio está sustituido por el metal del Grupo 3 de la Tabla Periódica de los Elementos. En algunas realizaciones, al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) es uno cualquiera de los complejos de metal-ligando (1) a (20) excepto cuando hafnio está sustituido por el metal del Grupo 5 de la Tabla Periódica de los Elementos. En algunas realizaciones al menos uno de al menos un complejo de metal-ligando (I) es uno cualquiera de los complejos de metal-ligando (1) a (20), exceptuando cuando hafnio está sustituido por el metal del Grupo 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

Procedimiento general para la copolimerización de etileno con 1-octeno

Sumario: llevar a cabo las reacciones de polimerización de etileno/1-octeno a una temperatura de reacción de 190°C en un reactor discontinuo de 2 litros (l) con alimentaciones de 125 gramos (g) de 1-octeno; 633 g disolvente de alcanos mixtos (por ejemplo, ISOPAR-E); 460 libras por pulgada cuada (psig; 3,17 megapascascales (MPa)) de presión de gas de etileno; y opcionalmente 45 psig (0,31 MPa) de gas de hidrógeno como agente de control de peso molecular. Preparar el catalizador por medio de activación de un complejo de metal-ligando de fórmula (I) (por ejemplo, el complejo de metal-ligando de los Ejemplos 1, 2, 3 o 4) con 1,2 equivalentes molares (con respecto al número de moles del complejo de metal ligando de fórmula (I)) de un co-catalizador de activación que es bien borato de tritilo o tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio ($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, abreviado como BOMATPB) y otro co-catalizador de activación que es un metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio 3A (MMAO-3A). Llevar a cabo las reacciones de polimerización durante 10 minutos y a continuación detenerlas por medio de purga de etileno a presión atmosférica (es decir, aproximadamente 101 kilopascascales (kPa)).

Hacer pasar las corrientes de alimentación a través de columnas de alúmina y catalizador Q-5TM (disponible en Engelhard Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor discontinuo de 2 l. Manipular las mezclas y las disoluciones de complejo de metal-ligando de fórmula (I) (por ejemplo, en disolvente de alcanos mixtos) y las disoluciones de co-catalizadores de activación (por ejemplo, en disolvente de alcanos mixtos) en caja seca bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o gas de argón). Con agitación, introducir 633 g de disolvente de alcanos mixtos (Isopar E) y 125 g de 1-octeno en el reactor discontinuo de 2 litros. Añadir 45 psig (10 milimoles (mmol)) de gas de hidrógeno (H_2) como agente de control de peso molecular por medio de expansión de presión diferencial a partir de un tanque de adición de volumen de 75 ml a 300 psi (2070 kPa). Calentar los contenidos del reactor discontinuo hasta una temperatura de 190°C y saturar los contenidos con etileno a 460 psig (3,4 MPa). Premezclar disoluciones de tolueno diluido (o alcanos mixtos) del complejo de metal-ligando de fórmula (I) y disoluciones de tolueno diluido (de los co-catalizadores de activación). A continuación, transferir la premezcla resultante al tanque de adición de catalizador, e inyectar la premezcla a partir del mismo en el reactor discontinuo. Mantener las condiciones de polimerización (por ejemplo, temperatura de reacción) durante 15 minutos, añadir etileno a demanda para mantener una presión igual o mayor de 5 libras por pulgada cuadrada (psi) (34,5 kilopascascales (kPa)); registrar el peso de etileno añadido. Retirar calor de forma continua de la mezcla de reacción resultante por medio de transferencia de calor a una bobina de enfriamiento interno. Trascorridos 15 minutos, retirar la disolución resultante del reactor discontinuo, inactivar la reacción con 2-propanol, y estabilizar la mezcla inactivada resultante frente a la polimerización adicional por medio de la adición de 10 ml de disolución de alcanos mixtos que contiene aproximadamente 67 miligramos (mg) de un antioxidante de fenol con impedimento estérico (IRGANOXTM 1010 de Ciba Geigy Corporation) y 133 mg de un estabilizador de fósforo (IRGAFOSTM de Ciba Geigy Corporation). Recuperar los productos de copolímero de poli(etileno-co-1-octeno) (PEO) mediante secado de los mismos durante

aproximadamente 12 horas en un horno de vacío con rampa de temperatura con una temperatura de comienzo de 25°C y una temperatura final de 140°C.

5 Determinar las temperaturas de fusión y cristalización de los productos de copolímero de poli(etileno-co-1-octeno) (PEO) por medio de DSC usando un instrumento DSC 2910 de TA Instruments, Inc. Las muestras de DSC se calientan en primer lugar a partir de temperatura ambiente hasta 180°C a una tasa de calentamiento de 10°C por minuto. Mantener a 180°C durante 2 minutos a 4 minutos, a continuación enfriar la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C por minuto. Mantener a -40°C durante 2 minutos a 4 minutos, y posteriormente calentar la muestra hasta 160°C a una tasa de calentamiento de 10°C por minuto.

10 Determinar M_w y la relación de M_w/M_n (índice de polidispersidad o PDI) usando un calorímetro de permeabilidad de gel de temperatura elevada de Polymer Labs™ 210.

15 Determinar el porcentaje en moles (% en moles) de incorporación de 1-octeno y la densidad. Preparar muestras usando 13 miligramos (mg) de muestra de poliolefina. Diluir la muestra de poliolefina con 16 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB; estabilizador con BHT) y calentar y agitar la mezcla diluida resultante a 160°C durante 2 horas para proporcionar una disolución, que se enfría a temperatura ambiente. Depositar 140 microlitros de disolución polimérica fría sobre una oblea de sílice, calentar a 140°C hasta que la muestra se seque, y analizar la muestra seca usando un instrumento Nicolet Nexus 670 FT-IR con la versión de soporte lógico 7.1 y equipado con un dispositivo automático de toma de muestra.

20 Entre las operaciones de polimerización, lavar el reactor discontinuo por medio de la adición de 850 g de alcanos mixtos y calentar a 150°C. A continuación, vaciar el reactor discontinuo de los alcanos mixtos calientes resultantes inmediatamente antes de comenzar una nueva operación de polimerización.

Ejemplos A1 y A2: copolimerizaciones de etileno con 1-octeno para proporcionar un copolímero de poli(etileno-co-1-octeno) (PEO) usando un complejo de metal-ligando (1) del Ejemplo 1

25 Seguir el procedimiento general de polimerización de etileno/1-octeno descrito anteriormente usando el complejo de metal-ligando (1) del Ejemplo 1 como complejo de metal-ligando de fórmula (I), repitiendo el procedimiento dos veces por separado:

Cada uno de los Ejemplos A1 y A2: usar 0,1 micromoles (μmol) del complejo de metal-ligando (1) del Ejemplo 1; activar los co-catalizadores que son BOMATPB (0,12 μmol) y MMAO-3A (1,2 μmol); y una temperatura de reacción de polimerización de 190°C.

Los resultados de los Ejemplos A1 y A2 se muestran a continuación en las Tablas 1 y 2.

30 Tabla 1: Determinadas caracterizaciones del proceso de los Ejemplos A1 y A2 que emplean el complejo de metal-ligando (1).

Ej. N°.	Número de complejo de metal-ligando	Cantidad de complejo de metal-ligando (μmol)	de Co-catalizadores de activación (cantidad en μmol)	Peso de Etileno Añadido (g)	Rendimiento de PEO (g)	Eficiencia del Catalizador (gPEO/ gMLC)
A1	(1)	0,1	BOMATPB (0,12)/ MMAO-3A (1,2)	38,4	70,9	3.972.200
A2	(1)	0,1	BOMATPB (0,12)/ MMAO-3A (1,2)	38,5	63,5	3.558.000

Tabla 2: Determinadas caracterizaciones de poli(etileno-co-1-octeno) de los Ejemplos A1 y A2.

Ej. N°.	Tm (°C)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	% en moles de octeno (IR)	% en moles de octeno (RMN 1H)
A1	68,5	191.000	2,3	11,0	N/A
A2	69,7	201,000	2,6	10,5	N/A

35 En las Tablas 1 y 2, y las Tablas 3 a 8 que aparecen después, Ej. N°. = Ejemplo Número; PEO = poli(etileno-co-1-octeno); Eficiencia de Catalizador (gPEO/gMLC) = eficiencia de catalizador calculada dividiendo el peso en gramos

de producto de PEO entre el peso en gramos del complejo de metal-ligando M usado; T_m = temperatura de fusión; M_w (g/mol) [o M_w (g/mol)] = peso molecular medio expresado en peso en gramos por mol determinado por medio de GPC; M_w/M_n = índice de polidispersidad (PDI) = M_w dividido entre el peso molecular medio expresado en número (M_n) (g/mol); % en moles de octeno (RMN 1H) = porcentaje en moles de residuos de 1-octeno incorporados en PEO tal y como se determina por medio de espectroscopia de RMN 1H ; y N/a significa no disponible.

La relación de reactividad para el complejo de metal-ligando (1) del Ejemplo 1 es r_1 y se espera que sea de aproximadamente r_1 11 a 12.

Ejemplo A3: Copolimerizaciones de etileno con 1-octeno para proporcionar poli(etileno-co-1-octeno) usando el complejo de metal-ligando (1) del Ejemplo 1

Seguir el procedimiento general de polimerización de etileno/1-octeno descrito anteriormente para el Ejemplo A1 exceptuando el empleo de 0,14 μ mol del complejo de metal-ligando (1); 0,156 μ mol de BOMATPB; 10 μ mol de MMAO-3A; 250 g de 1-octeno; y una temperatura de polimerización de 170°C. Determinar el % en moles de contenido derivado de octeno por medio de RMN y calcular r_1 el % en moles de comonomero y la fracción en moles de comonomero en el reactor como se ha descrito con anterioridad. Los resultados del Ejemplos A3 se muestran a continuación en las Tablas 3 y 4.

Ejemplo B1: Copolimerizaciones de etileno con 1-octeno para proporcionar un copolímero de poli(etileno-co-1-octeno) usando el complejo de metal-ligando (2) del Ejemplo 2.

Seguir el procedimiento general de polimerización de etileno/1-octeno descrito anteriormente para el Ejemplo A3 exceptuando el empleo del complejo de metal-ligando (2) en lugar del complejo de metal-ligando (3); Determinar el % en moles de contenido derivado de octeno por medio de RMN y calcular r_1 el % a partir del % en moles de comonomero en la fracción molar de comonomero y copolímero en el reactor como se ha descrito con anterioridad. Los resultados del Ejemplos B1 se muestran a continuación en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3: Determinadas caracterizaciones del proceso de los Ejemplos A3 y B1 que emplean un complejo de metal-ligando (1) o (2), respectivamente.

Ej. N°.	Número de complejo de metal-ligando	Cantidad de complejo de metal-ligando (μ mol)	Co-catalizadores de activación (cantidad en μ mol)	Rendimiento de PEO (g)	Eficiencia del Catalizador (gPEO/gMLC)
A3	(1)	0,14	BOMATPB (0,156)/ MMAO-3A (10)	45,9	1.837.000
B1	(2)	0,14	BOMATPB (0,156)/ MMAO-3A (10)	43,4	1.737.000

Tabla 4: Determinadas caracterizaciones de poli(etileno-co-1-octeno) de los Ejemplos A3 y B1.

Ej. N°.	T_m (°C)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	r_1	% en moles de octeno (RMN 1H)
A3	48	309.000	2,7	11,3	14,1
B1	42	249.000	2,3	9,5	16,4

Procedimiento general para la copolimerización de etileno con 1-buteno

Llevar a cabo las copolimerizaciones de etileno/1-buteno en un reactor discontinuo Parr de 2 l. Calentar el reactor con una manta de calentamiento eléctrica, y enfriarlo con una bobina de refrigeración de serpentín interno que contiene agua de refrigeración. Controlar y vigilar tanto el reactor como el sistema de calentamiento/refrigeración con un ordenador de proceso Camile TG. Ajustar la parte inferior del reactor con una válvula de descarga, que se usa para vaciar los contenidos del reactor en un recipiente de descarga SS que se pre-llena con una disolución de inactivación de catalizador (típicamente 5 ml de una mezcla de Irgafos/Irganox/tolueno). Purgar el recipiente de descarga a un tanque de soplado de 30 galones (110 l), purgándose tanto el recipiente como el tanque con gas de nitrógeno. Todas las sustancias químicas usadas para la preparación del catalizador se operan a través de columnas de purificación para retirar cualesquiera impurezas que puedan afectar a la polimerización. Hacer pasar disolvente de 1-buteno y alcanos mixtos a través de dos columnas, la primera contiene alúmina A2 y la segunda contiene

reaccionante Q5. Hacer pasar etileno a través de las dos columnas, la primera contiene alúmina A204 y tamices moleculares de 4A° y la segunda contiene reaccionante Q5. Hacer pasar gas de hidrógeno a través de una columna individual que contiene alúmina A204, tamices moleculares de 3A° y reaccionante Q5. Hacer pasar nitrógeno (usado para las transferencias) a través de una columna individual que contiene alúmina A204, tamices moleculares 4A° y reaccionante Q5.

Cargar el reactor en primer lugar a partir del tanque de descarga que contiene el disolvente de alcanos mixtos (ISOPAR E). Llenar el tanque de descarga para introducir los puntos de referencia mediante el uso de una regla de laboratorio sobre la que se monta el tanque. Tras la adición de disolvente (533 ml), añadir gas de hidrógeno (500 psi; 3,7 MPa; 10 mmoles) a través del tanque de descarga usando una disminución de presión para medir la cantidad añadida al reactor. Se mide la presión por medio de un sensor Validye por medio del ordenador de proceso Camile TG para controlar las válvulas de adición de gas de hidrógeno. A continuación, añadir 1-buteno (100 g) al reactor a través de un medidor de flujo MICRO MOTION™ (Micro Motion, Inc., Boulder, Colorado, EE.UU.). Calentar los contenidos del reactor hasta el punto de referencia de la temperatura de polimerización (160°C a menos que se indique lo contrario) durante la adición de gas de hidrógeno y 1-buteno. Añadir el etileno (500 psi; 3,7 MPa) al reactor cuando se encuentre a la temperatura de reacción para mantener el punto de referencia de presión de reacción. Vigilar las cantidades de adición de etileno por medio del medidor de flujo MICRO MOTION™.

Mezclar el complejo de metal-ligando de fórmula (I) (precatizador y BOMATPB (1,1 equivalentes molares sobre el precatizador)/MMAO-3A (10 μ mol) activador(es) de co-catalizador(es) de activación) con la cantidad apropiada de tolueno (o alcanos mixtos) para lograr una disolución de molaridad deseada. Manipular el precatizador y el(los) activador(es) en una caja seca inerte, extraer al interior de una jeringa y transferir bajo presión al interior de un tanque de descarga de catalizador. Aclarar tres veces con tolueno (o alcanos mixtos), 5 ml cada una. Inmediatamente después de la adición del catalizador, el reloj de operación comienza a contar. Normalmente en los 2 primeros minutos de operaciones satisfactorias de catalizador, se observan una exoterma y una disminución de la presión del reactor. Añadir etileno para mantener el punto de referencia de la presión del reactor. Llevar a cabo estas polimerizaciones 10 minutos con agitación, a continuación detener el agitador, y abrir la válvula de descarga de vacío y vaciar los contenidos del reactor en el interior del recipiente SS. Verter los contenidos resultantes del recipiente de descarga SS en bandejas colocadas en una campana de laboratorio donde se evapora el disolvente durante la noche. Transferir las bandejas que contienen el copolímero de etileno/1-buteno residual (PEB) a un horno de vacío, y calentar hasta 140°C a vacío para retirar cualquier disolvente restante. Enfriar las bandejas y sus contenidos hasta temperatura ambiente, y pesar el copolímero de etileno/1-buteno seco resultante. Calcular el rendimiento/eficiencias y caracterizar el copolímero de poli(etileno-co-1-buteno) de forma similar a la caracterización anteriormente mencionada del copolímero de poli(etileno-co-1-octeno).

Ejemplos C1 y D1: Copolimerizaciones de etileno con 1-buteno para proporcionar un copolímero de poli(etileno y 1-buteno) (PEB) usando un complejo de metal ligando (1) del Ejemplo 1 o un complejo de metal-ligando (2) del Ejemplo 2

Seguir el procedimiento general de polimerización de etileno/1-buteno descrito anteriormente usando el complejo de metal-ligando (1) del Ejemplo 1 o el complejo de metal-ligando (2) del Ejemplo 2 como precatizador. Determinar el % en moles de contenido derivado de buteno por medio de RMN y calcular r_1 el % en moles de comonomero en la fracción molar de comonomero y copolímero en el reactor como se ha descrito con anterioridad. Los resultados de los Ejemplos C1 y D1 se muestran a continuación en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5: Determinadas caracterizaciones del proceso de los Ejemplos C1 y D1 que emplean un complejo de metal-ligando (1) o (2), respectivamente.

Ej. N°.	Número de complejo de metal-ligando	Cantidad de complejo de metal-ligando (μ mol)	Co-catalizadores de activación (cantidad en μ mol)	Rendimiento de PEB (g)	Eficiencia de Catalizador (gPEB/gMLC)
C1	(1)	0,05	BOMATPB (0,055)/ MMAO-3A (10)	9,5	1.065.000
D1	(2)	0,08	BOMATPB (0,088)/ MMAO-3A (10)	27,8	1.947.000

Tabla 6: Determinadas caracterizaciones de poli(etileno-co-1-buteno) de los Ejemplos C1 y D1.

Ej. N°.	Tm (°C)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	r ₁	% en moles de buteno (RMN 1H)
C1	61	377.000	2,4	<20	12,3
D1	56	340.000	2,4	<20	14,3

% en moles de tolueno (RMN 1H) = porcentaje en moles de residuos de 1-buteno incorporados en PEB tal y como viene determinado por medio de espectroscopia RMN ¹H.

Procedimiento general para la copolimerización de etileno con propeno y etiliden norborneno

5 La configuración del reactor es la misma que la descrita anteriormente para la polimerización de etileno/1-buteno. Se hace pasar el disolvente de alcanos a través de 2 columnas, la primera contiene alúmina A2, y la segunda contiene al reaccionante Q5. Se hace pasar etileno a través de 2 columnas, la primera contiene alúmina A204 y tamices molares 4A°, y la segunda contiene el reaccionante Q5. Se hace pasar propileno a través de 2 columnas, la primera contiene A204 y A2, la segunda contiene el reaccionante Q5. Se hace pasar gas de nitrógeno, que se usa para las transferencias, a través de una columna individual que contiene alúmina A204, tamices molares 4A° y reaccionante Q5. Hacer pasar gas de hidrógeno a través de una columna individual que contiene alúmina A204, tamices moleculares de 3A° y reaccionante Q5. Se hace pasar etiliden norborneno (ENB) a través de la columna de A2 en la caja seca inerte.

15 Introducir un disolvente de alcanos mixtos (ISOPAR E) en un primer tanque de descarga de peso de líquidos como antes. Añadir etiliden norborneno al tanque de descarga de peso de líquidos a partir de la caja seca. Añadir alcanos mixtos (700 ml) y etiliden norborneno (g) al reactor. Posteriormente, añadir gas de hidrógeno a través de un tanque de descarga usando una disminución de presión para medir la cantidad añadida al reactor. Medir la presión de gas de hidrógeno con un sensor Validyne por medio del ordenador de proceso Camile TG para controlar las válvulas de adición. A continuación, añadir propileno (100 g) al reactor a través de un medidor de flujo MICRO MOTION™. Calentar los contenidos del reactor hasta el punto de referencia de la temperatura de polimerización (120°C o 160°C, como puede ser el caso) durante la adición de gas de hidrógeno y propileno. Añadir etileno al reactor cuando se encuentre a la temperatura de reacción para mantener el punto de referencia de la presión de reacción. Vigilar las cantidades de adición con el medidor de flujo MICRO MOTION™.

25 Mezclar el complejo de metal-ligando de fórmula (I) (precatizador) y BOMATPB 1 (1,1 equivalentes molares basados en el precatizador)/MMAO-3A (10 μmol) activador(es) de co-catalizador(es) de activación) con una cantidad apropiada de tolueno (o alcanos mixtos) para lograr una disolución de molaridad deseada. Manipular el precatizador y el(los) activador(es) en una caja seca inerte, extraer al interior de una jeringa y transferir bajo presión al interior de un tanque de descarga de catalizador. Aclarar tres veces con tolueno (o alcanos mixtos), 5 ml cada una. Inmediatamente después de la adición del catalizador, el reloj de operación comienza a contar. Normalmente en los 2 primeros minutos de operaciones satisfactorias de catalizador, se observan una exoterma y una disminución de la presión del reactor. Añadir etileno para mantener el punto de referencia de la presión del reactor. Llevar a cabo estas polimerizaciones 10 minutos con agitación, a continuación detener el agitador, y abrir la válvula de descarga de vacío y vaciar los contenidos del reactor en el interior del recipiente SS. Verter los contenidos resultantes del recipiente de descarga SS en bandejas colocadas en una campana de laboratorio donde se evapora el disolvente durante la noche. Transferir las bandejas que contienen el terpolímero de etileno/propeno/etiliden norborneno residual (EPDM) a un horno de vacío, y calentar hasta 14°C a vacío para retirar cualquier disolvente restante. Enfriar las bandejas y sus contenidos a temperatura ambiente, y pesar el EPDM seco resultante. Calcular el rendimiento/eficiencias y caracterizar el EPDM de forma similar a la caracterización anteriormente mencionada del copolímero de poli(etileno-co-1-octeno).

40 Ejemplos E1 y E2; F1 y F2: Copolimerizaciones de etileno/propeno/etiliden norborneno para proporcionar un terpolímero de etileno/propeno/etiliden norborneno (EPDM) usando el complejo de metal-ligando (1) del Ejemplo 1 (dos veces) o el complejo de metal-ligando (2) del Ejemplo 2 (dos veces)

45 Seguir el procedimiento general descrito anteriormente usando el complejo de metal-ligando (1) del Ejemplo 1 o el complejo de metal-ligando (2) del Ejemplo 2 como precatizador para proporcionar el EPDM de los Ejemplos E1, E2, F1 y F2, respectivamente. Determinar el % en moles de contenidos derivados de propeno y etiliden norborneno por medio de RMN 13C. Los resultados de los Ejemplos E1, E2, F1 y F2 se muestran a continuación en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7: Determinadas caracterizaciones del proceso de los Ejemplos E1, E2, F1 y F2 que emplean el complejo de metal-ligando (1) o (2), respectivamente.

Ej. N°.	Número de complejo de metal-ligando	Cantidad de complejo de metal-ligando (μmol)	Temperatura de Polimerización (°C)	Co-catalizadores de activación (cantidad en μmol)	Rendimiento de EPDM (g)	Eficiencia de Catalizador (gEPDM/gMLC)
E1	(1)	0,07	120	BOMATPB (0,077)/ MMAO-3A (10)	10,7	856.000
E2	(1)	0,14	160	BOMATPB (0,154)/ MMAO-3A (10)	9,9	396.000
F1	(2)	0,07	120	BOMATPB (0,077)/ MMAO-3A (10)	8,2	656.000
F2	(2)	0,2	160	BOMATPB (0,22)/ MMAO-3A (10)	15,9	445.000

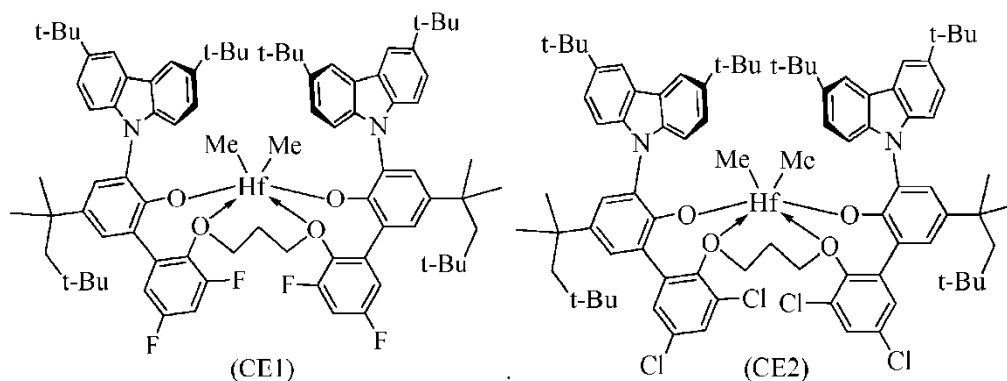
Tabla 8: Determinadas caracterizaciones de EPDM de los Ejemplos E1, E2, F1 y F2.

Ej. N°.	Tm (°C)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	% en moles de propeno (RMN 13C)	% en moles de etiliden norborneno (RMN 13C)
E1	N/A	241.000	2,6	22	0,005 (2,0)
E2	N/A	166.000	2,2	25,7	4,6
F1	N/A	234.000	2,5	25,3	2,3
F2	N/A	136.000	2,2	27,6	4,7

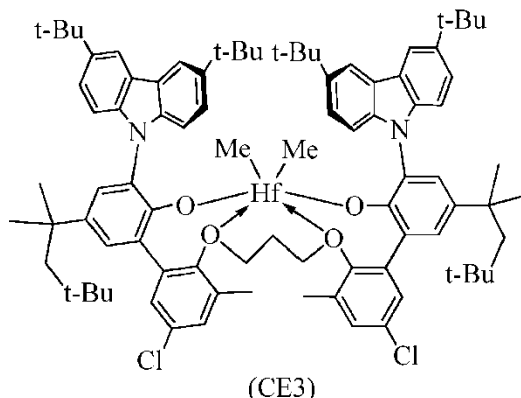
% en moles de propeno (RMN 13C) = porcentaje en moles de residuos de propeno, y % en moles de etiliden norborneno (RMN 13C) = porcentaje en moles de residuos de etilideno, residuos de norborneno, incorporados a EPDM tal y como se determina por medio de espectroscopia de RMN ¹³C.

5 A continuación se proporciona(n) Ejemplo(s) Comparativo(s) como contraste a determinadas realizaciones de la presente invención y no se pretende su interpretación como partes de la técnica anterior o como representativos de ejemplos que no son de la invención.

10 De forma similar a los procedimientos descritos anteriormente para los Ejemplos 1 y 2 exceptuando el uso de 2,4-difluoro-2-yodofenol en lugar de 4-fluoro-2-yodofenol, (P7) y bien 2,4-dicloro-2-yodofenol o bien 4-cloro-6-metil-2-yodofenol en lugar de 4-cloro-2-yodofenol, (P9), preparar los Ejemplos Comparativos (CE1), (CE2) y (CE3), respectivamente.



y



Registrar RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6):

5 CE1: δ 8,54 (d, $J = 1,7$ Hz, 2H), 8,35 (d, $J = 1,9$ Hz, 2H), 7,84 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 7,83 (dd, $J = 8,1, 2,0$ Hz, 2H), 7,73 (dd, $J = 8,6, 1,9$ Hz, 2H), 7,56 (dd, $J = 8,7, 0,4$ Hz, 2H), 7,40 (dd, $J = 8,8, 1,9$ Hz, 2H), 7,19 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H), 6,65 (ddd, $J = 8,9, 2,9, 1,7$ Hz, 2H), 6,02 (ddd, $J = 8,8, 8,1, 3,1$ Hz, 2H), 3,84 (dt, $J = 10,7, 5,6$ Hz, 2H), 3,16 (dt, $J = 10,6, 5,3$ Hz, 2H), 1,64 (d, $J = 14,5$ Hz, 2H), 1,58 (s, 18H), 1,57 (d, $J = 14,5$ Hz, 2H), 1,31 (s, 18H), 1,25 (s, 6H), 1,21 (s, 6H), 1,19 (p, $J = 5,7$ Hz, 2H), 0,83 (s, 18H), -0,88 (s, 6H).

10 CE2: δ 8,54 (d, $J = 1,8$ Hz, 2H), 8,34 (d, $J = 1,8$ Hz, 2H), 7,98 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,94 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 7,80 (dd, $J = 8,6, 1,9$ Hz, 2H), 7,65 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,43 (dd, $J = 8,8, 1,9$ Hz, 2H), 7,16 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 7,06 (d, $J = 2,6$ Hz, 2H), 6,66 (d, $J = 2,6$ Hz, 2H), 3,91 (dt, $J = 10,3, 5,1$ Hz, 2H), 3,28 (dt, $J = 10,6, 5,5$ Hz, 2H), 1,65 (d, $J = 14,5$ Hz, 2H), 1,59 (s, 18H), 1,56 (d, $J = 14,5$ Hz, 2H), 1,35 (s, 18H), 1,31 (dt, $J = 10,6, 5,1$ Hz, 2H), 1,24 (s, 6H), 1,21 (s, 6H), 0,83 (s, 18H), -0,73 (s, 6H).

15 CE3: δ 8,53 (d, $J = 1,9$ Hz, 2H), 8,35 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H), 7,92 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,91 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H), 7,74 (dd, $J = 8,6, 2,0$ Hz, 2H), 7,68 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,43 (dd, $J = 8,8, 1,9$ Hz, 2H), 7,28 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H), 7,16 (d, $J = 2,6$ Hz, 2H), 6,50 (dd, $J = 2,6, 0,6$ Hz, 2H), 3,59 (dt, $J = 9,9, 4,9$ Hz, 2H), 3,24 (dt, $J = 10,7, 5,5$ Hz, 2H), 1,65 (d, $J = 14,5$ Hz, 2H), 1,56 (s, 18H), 1,56 (d, $J = 14,5$ Hz, 2H), 1,33 (s, 18H), 1,32 (p, $J = 5,0$ Hz, 2H), 1,24 (s, 6H), 1,21 (s, 6H), 1,20 (s, 6H), 0,83 (s, 18H), -0,74 (s, 6H).

20 Con fines de comparación, repetir el procedimiento de polimerización de etileno/1-octeno una vez con el complejo de metal-ligando (CE1), una vez con el complejo de metal-ligando (CE2), una vez con el complejo de metal-ligando (CE3) y 16 veces con el complejo de metal-ligando (CE3). La relación de reactividad para el complejo de metal-ligando (CE1) es r_1 y es de aproximadamente 40 (medida con una muestra polimérica). La relación de reactividad para el complejo de metal-ligando (CE2) es r_2 y es aproximadamente 75 (medida con una muestra polimérica). La relación de reactividad para el complejo de metal-ligando (CE3) es r_1 y es aproximadamente 65 (medida con las 16 muestras poliméricas) o r_1 aproximadamente 58 (medida con una muestra polimérica).

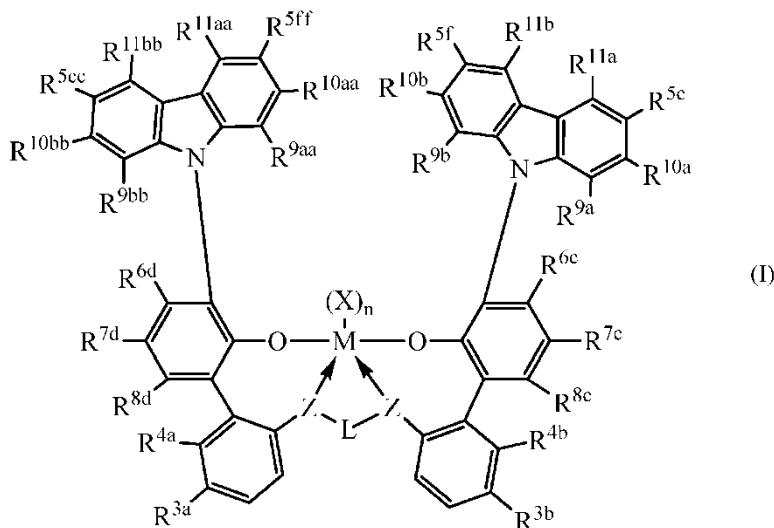
30 Como se muestra en la descripción anterior, que incluye los Ejemplos, los catalizadores de la invención (co)polimerizan olefinas, incluyendo la copolimerización de etileno y un comonomero de olefina en el proceso de la invención. Esta polimerización del proceso de la invención, de manera deseable, puede llevarse a cabo a temperaturas de reacción elevadas, y da lugar al copolímero de poliolefina de la invención con elevado rendimiento y con un grado elevado de incorporación de comonomero de olefina en el mismo, como se muestra por medio de las relaciones de reactividad $r_1 < 20$. El catalizador de la invención muestra elevada actividad catalítica a temperaturas de reacción elevadas. El precatalizador de la invención y el catalizador también muestran solubilidad o solubilidad mejorada en el disolvente de alcano ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) o cicloalcano ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$), incluso a temperatura ambiente.

35 Aunque la invención se ha descrito anteriormente de acuerdo con sus realizaciones preferidas, se puede modificar dentro del espíritu y alcance de la presente divulgación. Por tanto, se pretende que la presente solicitud abarque diversas variaciones, usos o adaptaciones de la presente invención usando los principios generales divulgados en la presente memoria. Además, se pretende que la presente solicitud abarque dichas salidas de la presente divulgación, ya que se encuentran dentro de la práctica conocida o habitual de la técnica a la cual pertenece la presente invención y se encuentran dentro de los límites de las siguientes reivindicaciones.

40

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la copolimerización de olefinas polimerizables, que comprende poner en contacto de forma conjunta etileno, un comonómero de olefina (C₃-C₄₀), un primer disolvente aprótico y una cantidad catalítica de un catalizador, en el que el catalizador se prepara antes de la etapa de contacto en forma de disolución en un segundo disolvente aprótico y en el que el catalizador comprende una mezcla o producto de reacción de un complejo de metal-ligando y al menos un co-catalizador de activación; en el que el complejo de metal-ligando es al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I):



en el que:

10 M es un metal de uno cualquiera de los Grupos 3 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, estando M en un estado de oxidación formal de +2, +3, +4, +5 o +6;

n es un número entero de 0 a 5, en el que cuando n es 0, X está ausente;

cada X es de forma independiente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico;

15 X y n se escogen de tal forma que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es, sobre todo, neutro;

cada Z es de manera independiente O, S, Nhidrocarbilo (C₁-C₄₀) o Phidrocarbilo (C₁-C₄₀);

20 L es hidrocarbilenlo (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenlo (C₁-C₄₀), en el que el hidrocarbilenlo (C₁-C₄₀) tiene una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 1 átomo de carbono a 18 átomos de carbono que une los átomos Z de la fórmula (I), en el que heterohidrocarbilenlo (C₁-C₄₀) tiene una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 1 átomo de carbono a 12 átomos de carbono que une los átomos Z de la fórmula (I), en la que cada uno de los 1 a 18 átomos de la cadena principal del enlazador de 1 átomo a 18 átomos del heterohidrocarbilenlo (C₁-C₄₀) es un átomo de carbono o un heteroátomo, en el que cada heteroátomo es de manera independiente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), en el que, de manera independiente, cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o se encuentra ausente;

25 cada uno de R^{3a}, R^{4a}, R^{3b} y R^{4b} de manera independiente es un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); -; Si(R^C)₃; O(R^C); S(R^C); N(R^N)₂; P(R^P)₂ o átomo de halógeno;

30 Al menos uno de R^{6c}, R^{7c} y R^{8c} y al menos uno de R^{6d}, R^{7d} y R^{8d} es de manera independiente hidrocarbilo (C₂-C₄₀); Si(R^C)₃ y cada uno de los otros de R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d} y R^{8d} de manera independiente es un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); -; Si(R^C)₃; O(R^C); S(R^C); N(R^N)₂; P(R^P)₂ o átomo de halógeno;

opcionalmente dos o más grupos R (de R^{2a} a R^{8d}) pueden combinarse juntos para dar lugar a estructuras de anillo, presentando dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos de carbono en el anillo que no contiene átomos de hidrógeno;

35 al menos uno de R^{5c} y R^{5f} de manera independiente es hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); -; Si(R^C)₃; O(R^C); S(R^C); N(R^N)₂; P(R^P)₂ o átomo de halógeno; y el otro de R^{5c} y R^{5f} es de manera

independiente un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); -; Si(R^C)₃; O(R^C); S(R^C); N(R^N)₂; P(R^P)₂ o átomo de halógeno;

5 al menos uno de R^{5cc} y R^{5ff} es de manera independiente hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); -; Si(R^C)₃; O(R^C); S(R^C); N(R^N)₂; P(R^P)₂ o átomo de halógeno; y el otro de R^{5cc} y R^{5ff} es de manera independiente un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); -; Si(R^C)₃; O(R^C); S(R^C); N(R^N)₂; P(R^P)₂ o átomo de halógeno;

cada uno de R^{9a}, R^{10a}, R^{11a}, R^{9b}, R^{10b}, R^{11b}, R^{9aa}, R^{10aa}, R^{11aa}, R^{9bb}, R^{10bb} y R^{11bb} es de manera independiente un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); -; Si(R^C)₃; O(R^C); S(R^C); N(R^N)₂; P(R^P)₂ o átomo de halógeno;

10 opcionalmente dos o más grupos carbazol R (por ejemplo, R^{9a}, R^{10a}, R^{5a}, R^{11a}, R^{9b}, R^{10b}, R^{5f}, R^{11b}) pueden combinarse juntos para dar lugar a estructuras de anillo, presentando dichas estructuras de anillo de 3 a 5 átomos en el anillo sin contar los átomos de hidrógeno;

15 cada uno de los grupos hidrocarbilo (por ejemplo, R^C, R^N, R^P, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)), heterohidrocarbilo (por ejemplo, heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)), hidrocarbilenos (por ejemplo, hidrocarbilenos (C₁-C₄₀)) y heterohidrocarbilenos (por ejemplo, heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀)) anteriormente mencionados, de manera independiente, está no sustituido o sustituido con al menos un sustituyente R^S (hasta e incluyendo la persustitución por medio de R^S); y

20 cada R^S de manera independiente es un átomo de halógeno, sustitución polifluoro (es decir uno de al menos un sustituyente R^S soporta al menos dos sustituyentes fluoro, que formalmente sustituyen a al menos dos átomos de hidrógeno de una versión no sustituida del grupo sustituido), sustitución perfluoro (es decir el R^S soporta tantos sustituyentes fluoro como átomos de hidrógeno de una versión no sustituida del grupo sustituido que se sustituye de este modo), alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un alqueno (C₁-C₁₈) no sustituido, en el que cada R es de manera independiente alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido; y

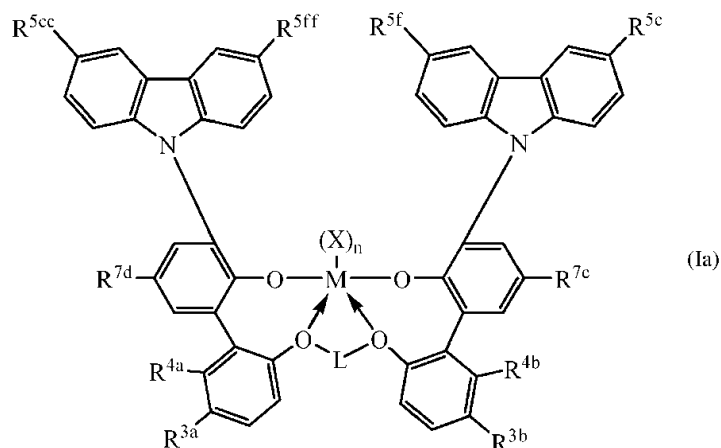
en el que la relación del número total de moles del al menos un complejo de metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles del al menos un co-catalizador de activación es de 1:10.000 a 100:1;

30 en el que el contacto se lleva a cabo en condiciones de polimerización de olefinas que incluyen una temperatura de reacción de 30 grados Celsius a 300 grados Celsius y preparar un copolímero de poliolefina que comprende unidades de repetición que comprende residuos de etileno y comonómero de olefina (C₃-C₄₀);

35 en el que el proceso forma cadenas reactivas (*in situ*) y se caracteriza por la constante de velocidad de reacción k₁₁ para añadir etileno a un primer extremo de cadena reactiva que comprende un residuo de etileno; una constante de velocidad de reacción k₁₂ para añadir el comonómero de olefina(C₃-C₄₀) a un segundo extremo de cadena reactiva que comprende un residuo de etileno; y una relación de reactividad r₁ igual a k₁₁ dividido entre k₁₂ menor de 20 (es decir, r₁ = k₁₁/k₁₂ < 20); y en la que el primer y segundo disolventes apróticos son disolventes de alcano (C₂-C₄₀), disolventes de cicloalcano (C₃-C₄₀) o mezclas de estos disolventes.

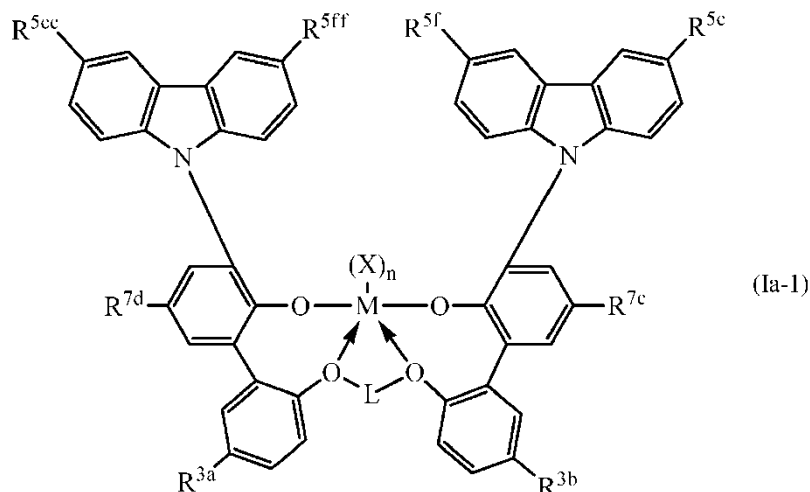
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que cada Z es O.

40 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es un complejo de metal-ligando de fórmula (Ia):



y R^{7c} y R^{7d} son de manera independiente hidrocarbilo (C_4-C_{40}).

4. El proceso de la reivindicación 3, en el que el complejo de metal-ligando de fórmula (I) es un complejo de metal-ligando de fórmula (Ia-1):



5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada uno de R^{5c} , R^{5f} , R^{5cc} y R^{5ff} , de manera independiente, es hidrocarbilo (C_1-C_{40}).

6. El proceso de la reivindicación 5, en el que cada uno de R^{5c} , R^{5f} , R^{5cc} y R^{5ff} de manera independiente es alquilo (C_4-C_8) o fenilo.

7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada uno de R^{7c} y R^{7d} , de manera independiente, es hidrocarbilo (C_4-C_{10}) y en el que preferentemente cada uno de R^{7c} y R^{7d} de manera independiente es alquilo (C_4-C_8).

8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada uno de R^{3a} y R^{3b} , de manera independiente, es alquilo (C_1-C_6), alquilo (C_1-C_6)-O-, (alquilo (C_1-C_6))₂-N-, cicloalquilo (C_3-C_6), átomo de flúor, o átomo de cloro y en el que preferentemente cada uno de R^{3a} y R^{3b} , de manera independiente, es un átomo de flúor o un átomo de cloro.

9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R^{3a} , R^{3b} , R^{5c} , R^{5f} , R^{5cc} , R^{5ff} , R^{7c} y R^{7d} son átomos de hidrógeno y R^{3a} y R^{3b} son iguales uno a otro; R^{7c} y R^{7d} son igual uno a otro; y R^{5c} y R^{5f} son respectivamente el mismo que R^{5cc} y R^{5ff} .

10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L es el hidrocarbilenio (C_1-C_{40}) que tiene una parte que comprende una cadena principal de enlazador de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono que une los átomos Z de la fórmula (I) y en la que preferentemente L es $-CH_2CH_2CH_2-$.

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que M es el metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, siendo el metal del Grupo 4 hafnio, circonio o titanio; y en el que preferentemente M es hafnio, que está en un estado de oxidación formal de +4; y n es 2 o 3.

12. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos uno de los complejos de metal-ligando (I) es un complejo de metal-ligando (1) o (2):

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (1); o

(2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-hafnio, (2).

13. Un ligando que es (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol); o (2',2''-(propan-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-cloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol).

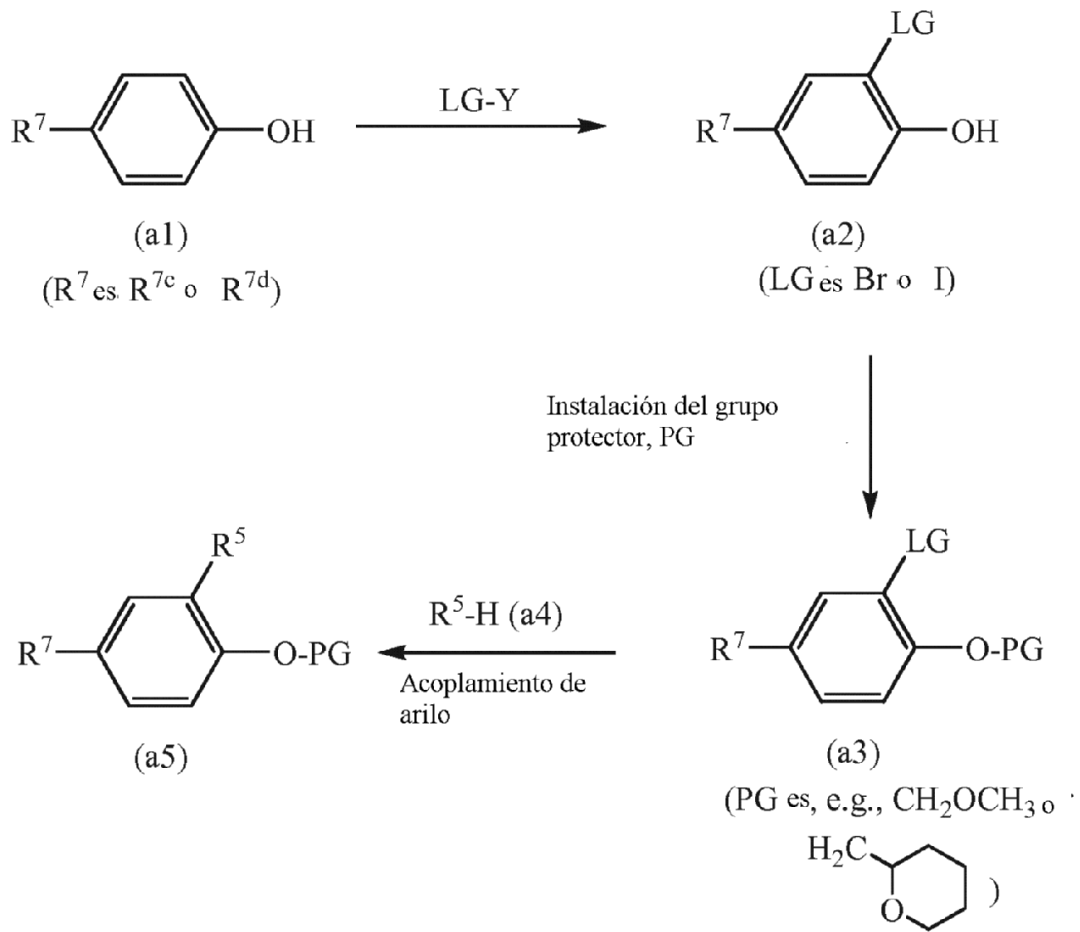


Fig. 1

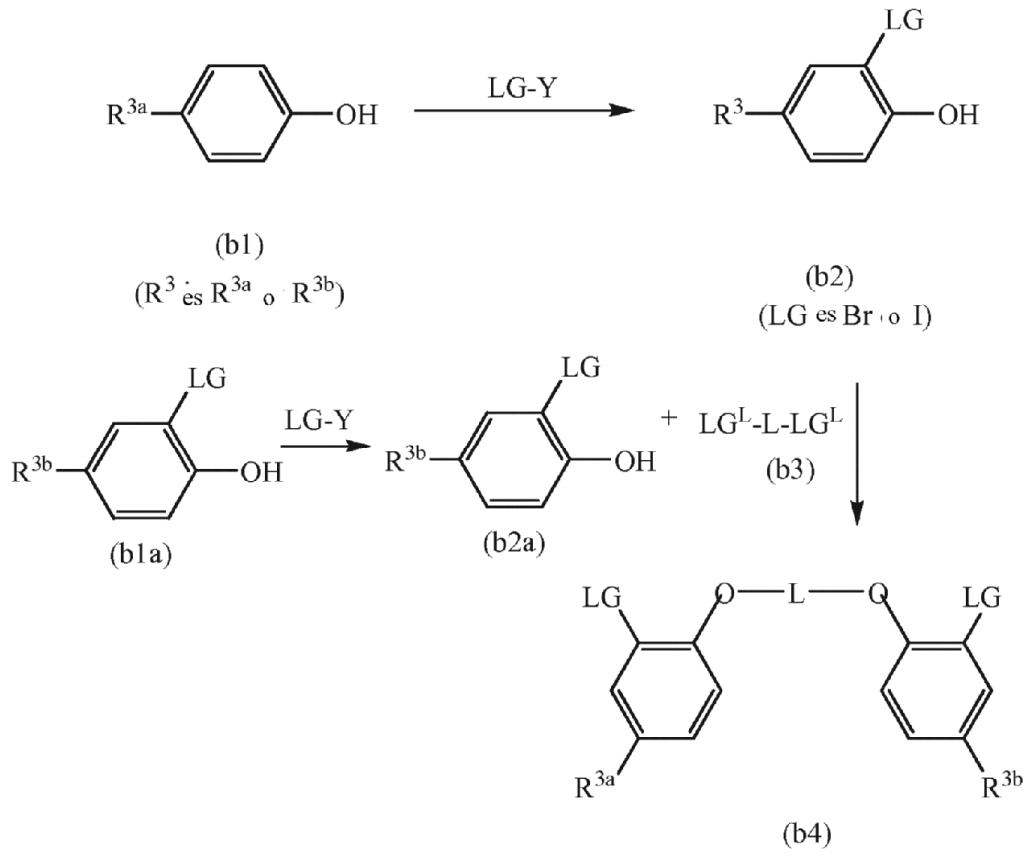


Fig. 2

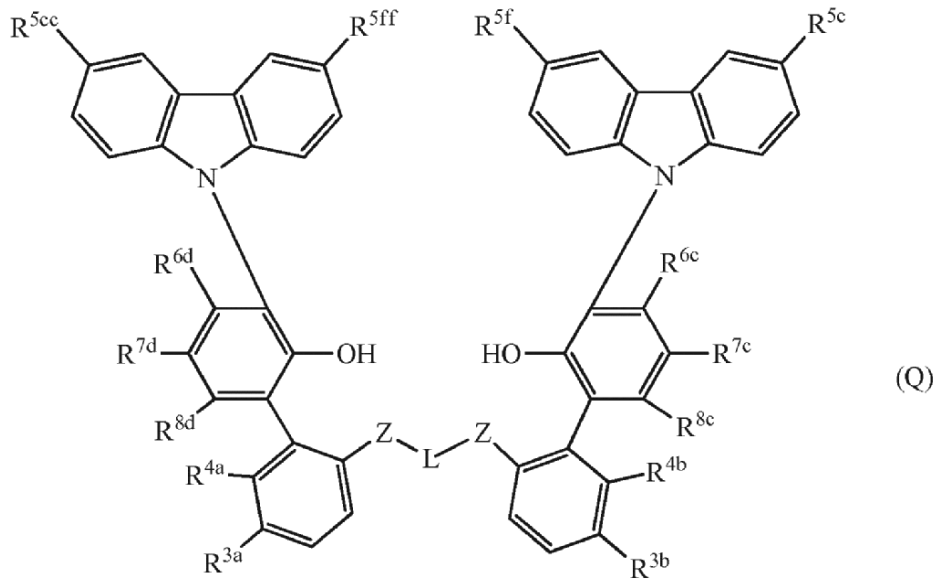
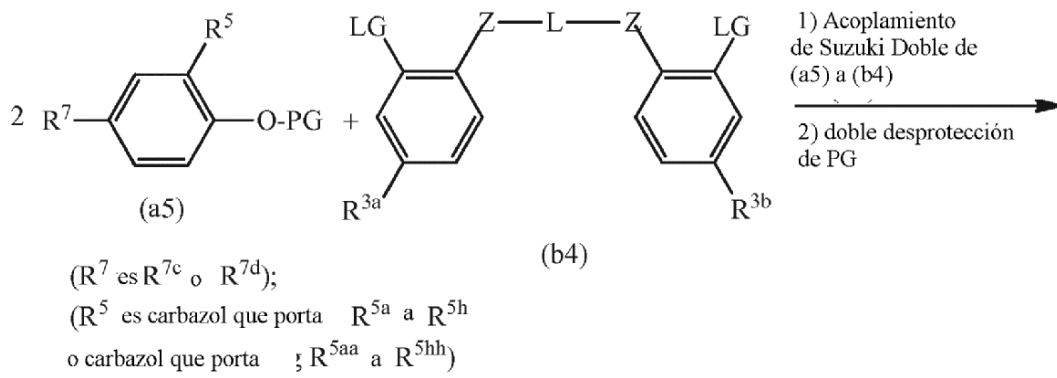


Fig. 3

Ligando de fórmula (Q) $\xrightarrow{\text{Opción A, B, C o D}}$

Opción A: 1) Base
 2) $M(Cl)_4$
 3) X-Li o X-MgBr

Opción B: 1) $M(NR^K R^L)_4$
 2) AlX_3

Opción C: MX_4 organometálico

Opción D: 1) MCl_4
 2) 4 equiv. molares
 X-Li o X-MgBr

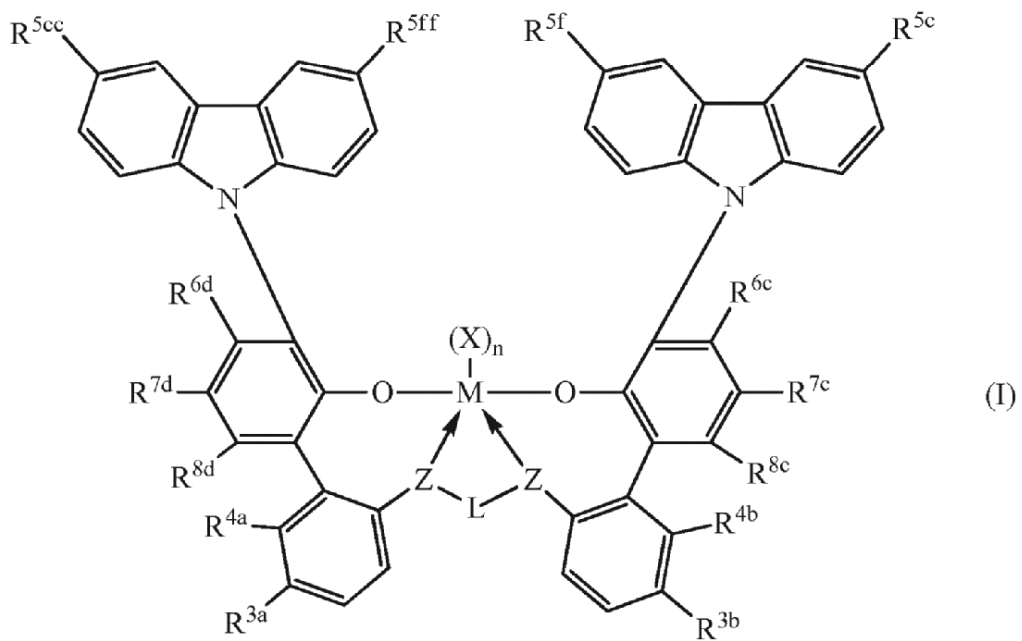


Fig. 4

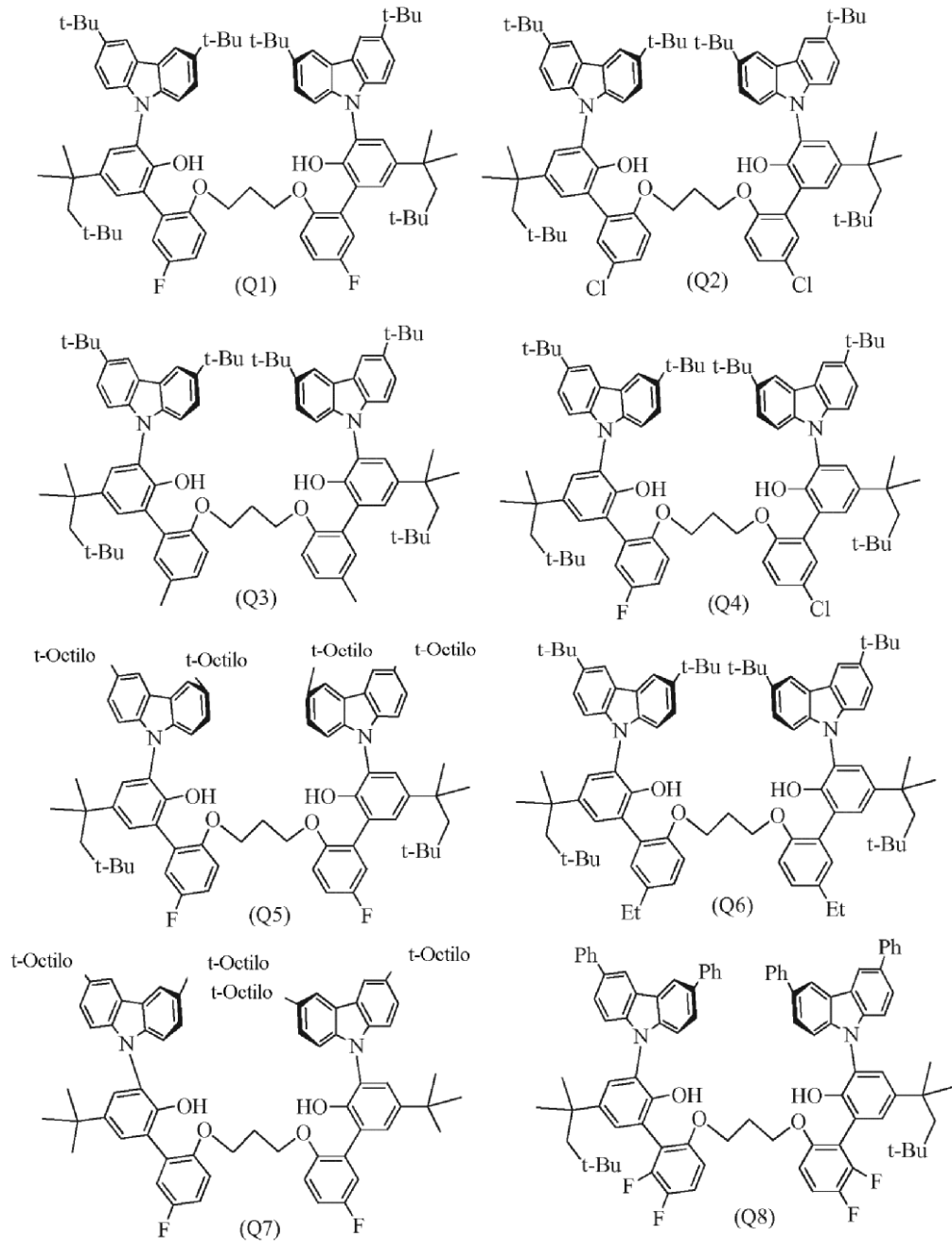


Fig. 5

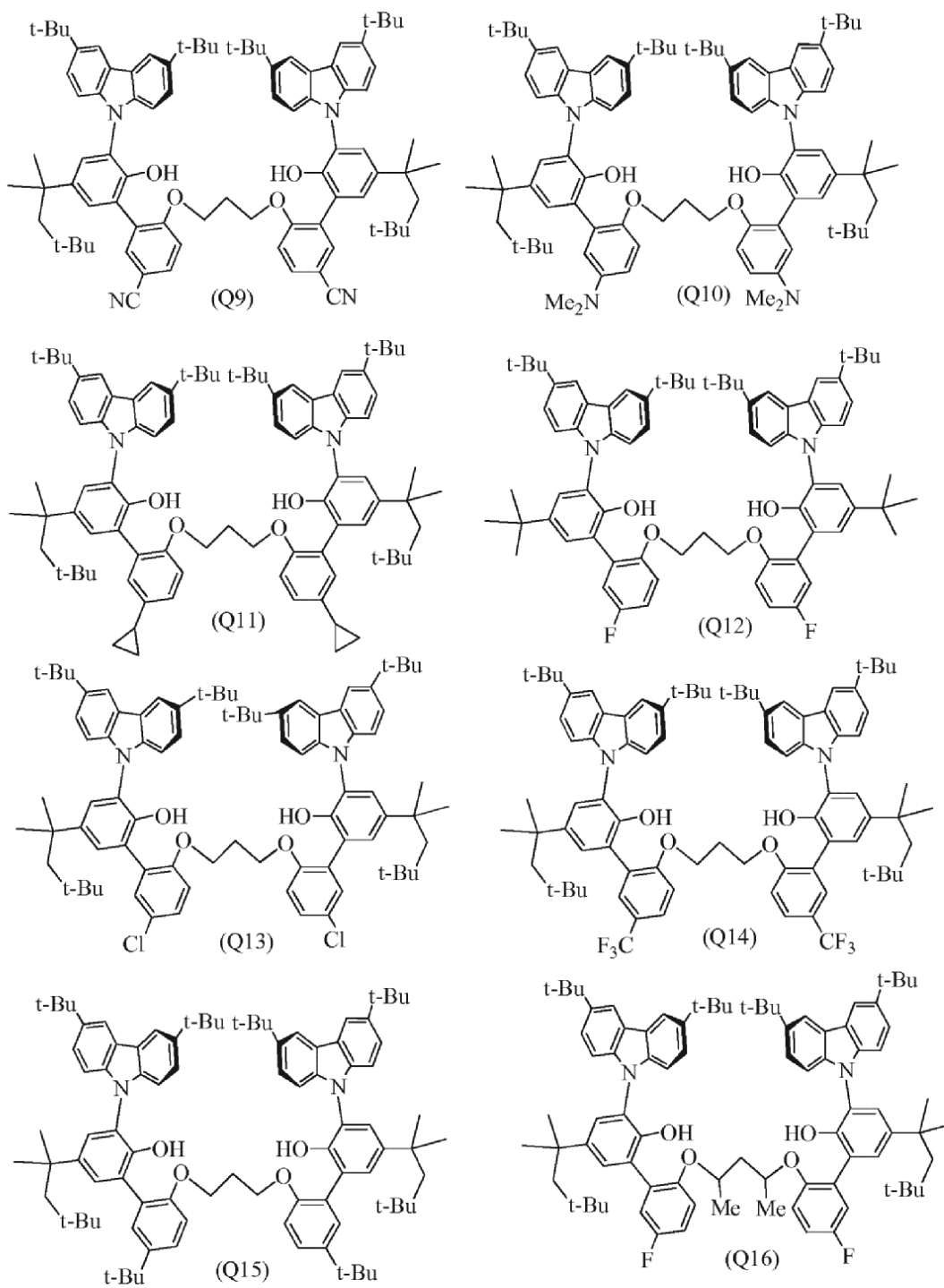


Fig. 6

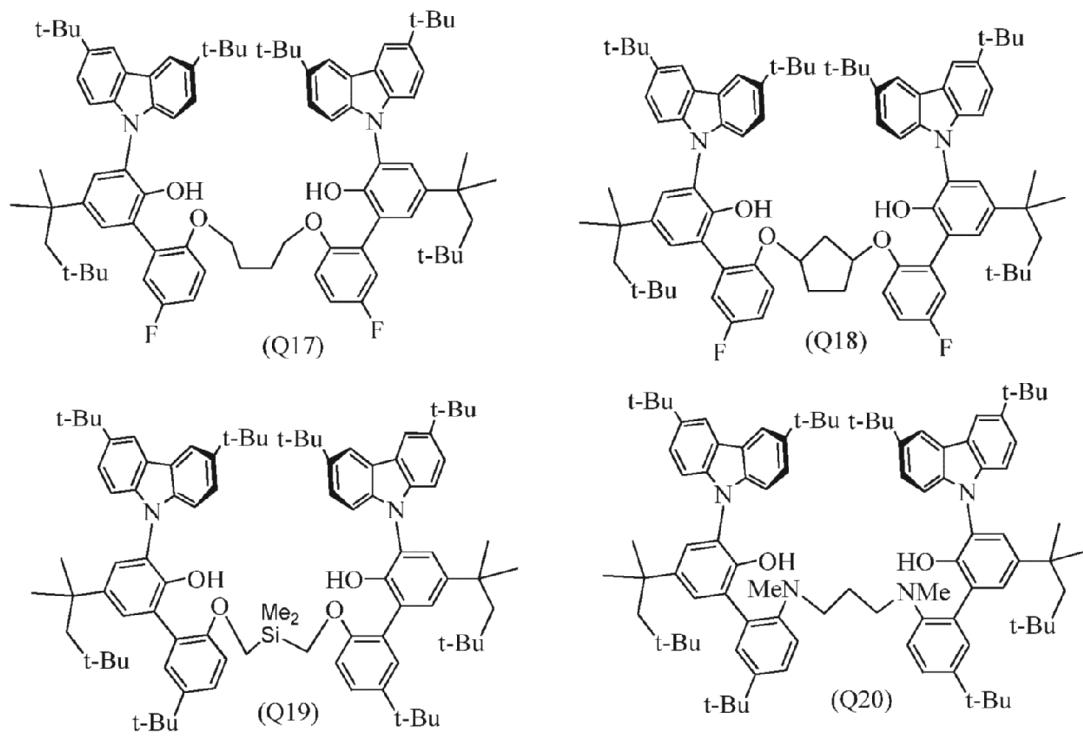


Fig. 7

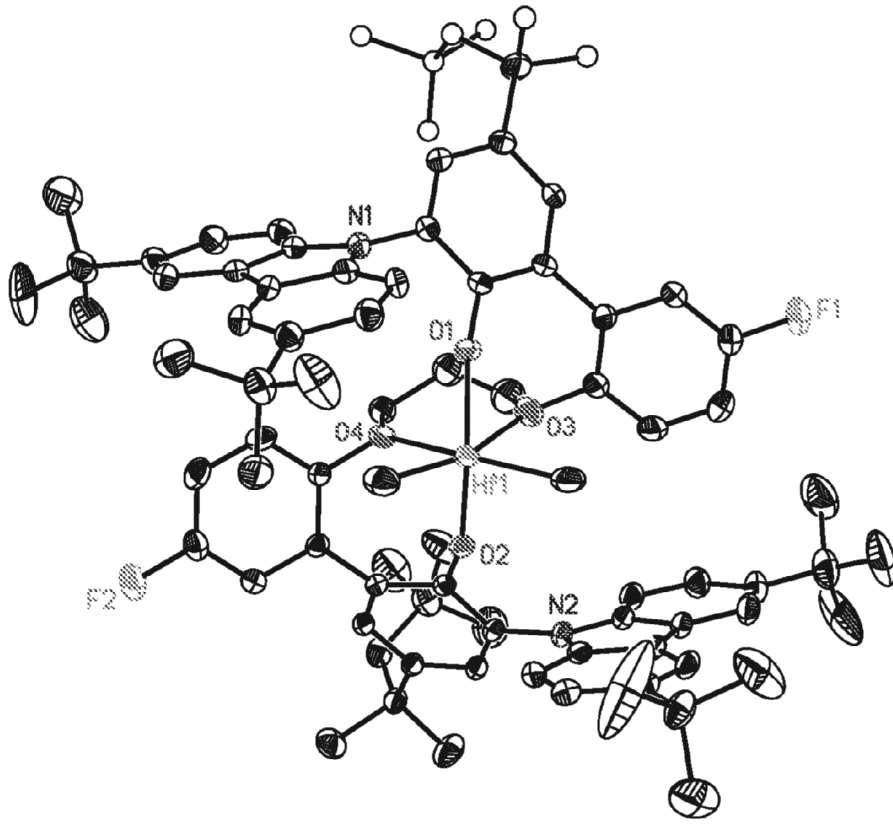


FIG. 8

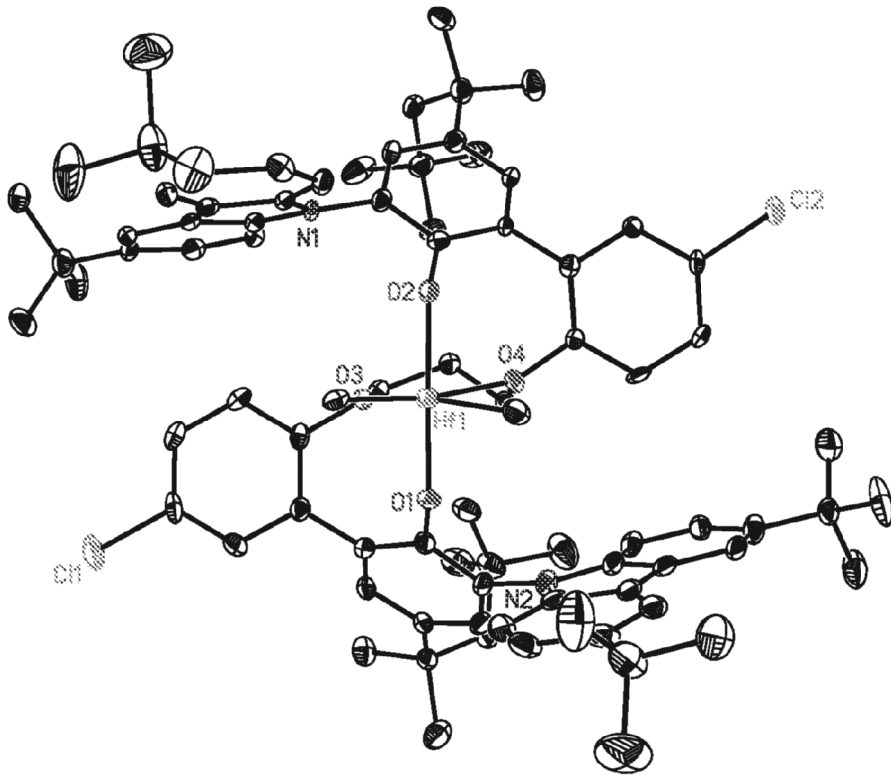


Fig. 9

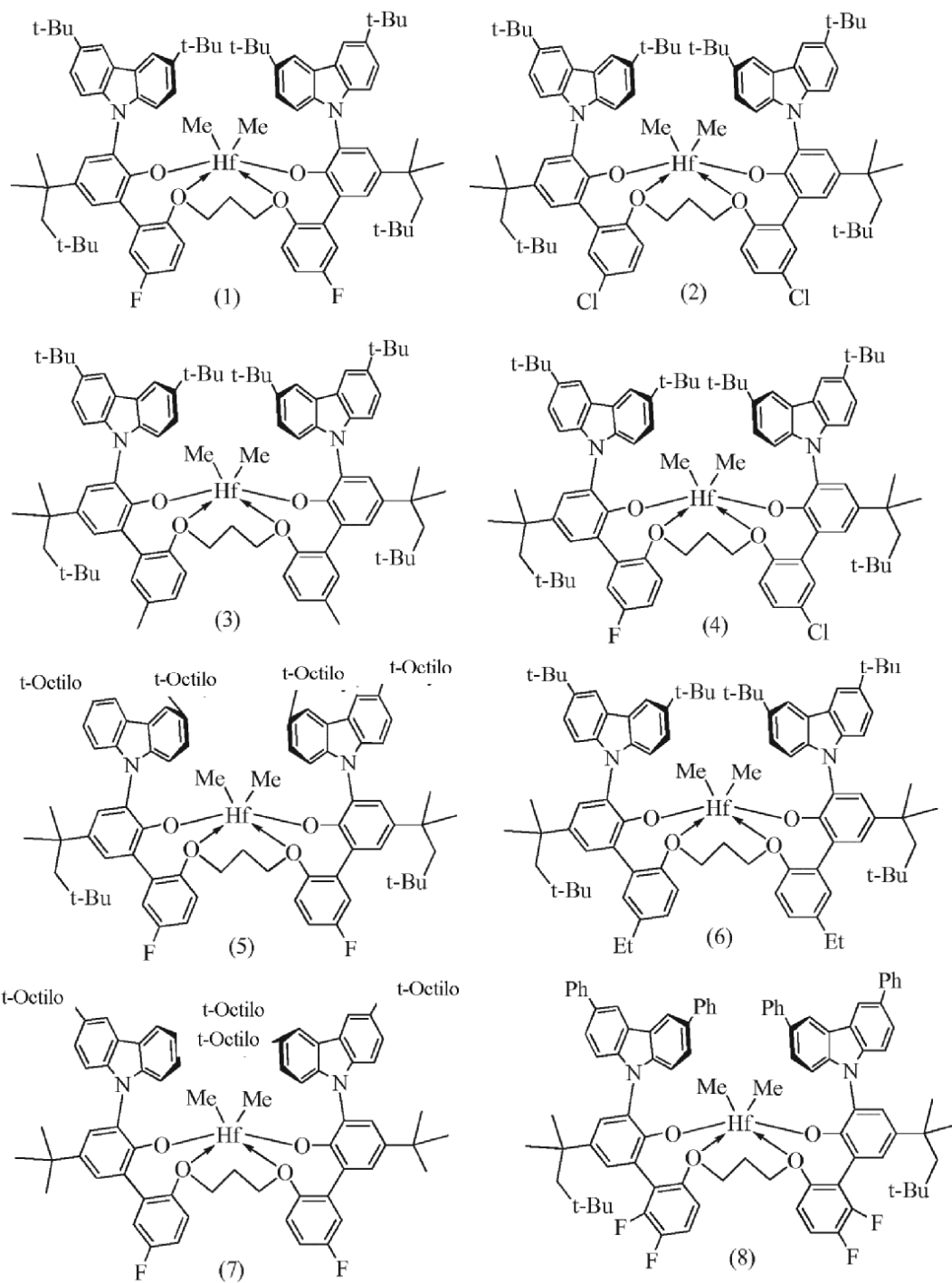


Fig. 10

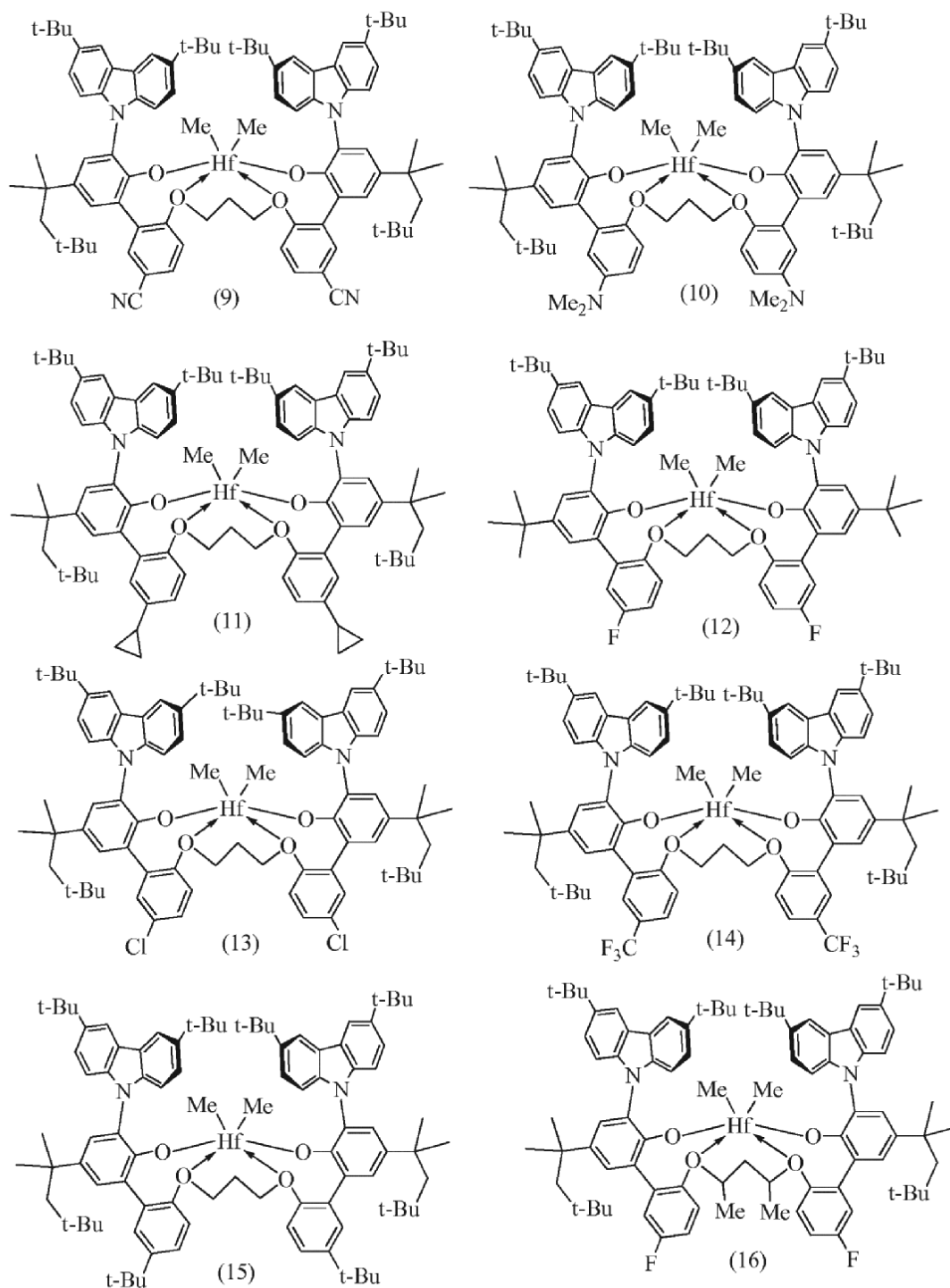


Fig. 11

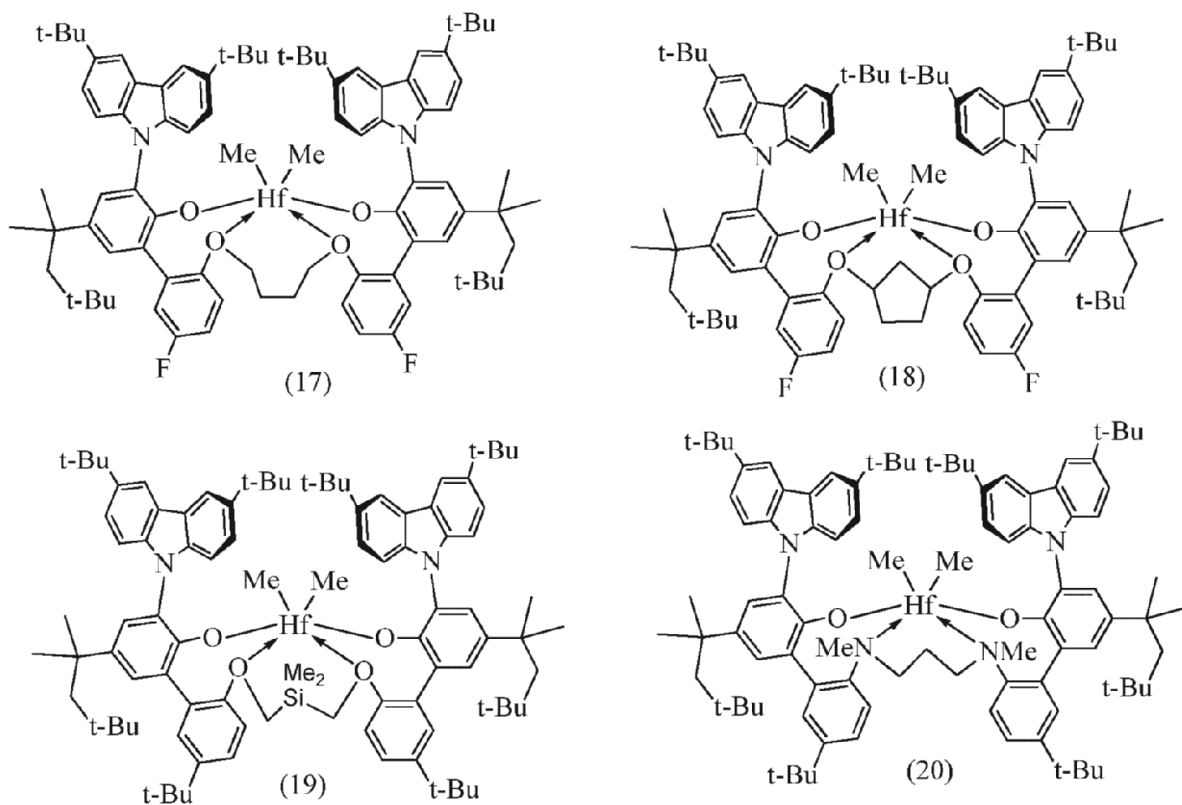


Fig. 12