

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 831**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2014 PCT/US2014/045652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15009479**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2014 E 14825703 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3022234**

54 Título: **Catalizadores de metalloceno sustituidos**

30 Prioridad:

**17.07.2013 US 201361847442 P**

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

**06.06.2019**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.  
(100.0%)  
5200 Bayway Drive  
Baytown, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:

**CANICH, JO ANN M.;  
BORISOV, ILYA S.;  
GOLENISHCHEV, ARKADY K.;  
GORYUNOV, GEORGY P.;  
UBORSKY, DMITRY V.;  
KULYABIN, PAVEL S.;  
KONONOVICH, DMITRY S.;  
IZMER, VYATCHESLAV V. y  
VOSKOBOYNIKOV, ALEXANDER Z.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 715 831 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Catalizadores de metaloceno sustituidos

**Prioridad**

Esta solicitud reivindica el beneficio de y la prioridad a USSN 61/847.442, presentada el 17 de julio de 2013.

**5 Campo de la invención**

Esta invención se refiere a nuevos compuestos de metaloceno de hafnio con puente que comprenden ligandos indenilo sustituidos en la posición 4.

**Antecedentes de la invención**

10 Los catalizadores de polimerización de olefinas son de gran uso en la industria. Por tanto, hay un interés en encontrar nuevos sistemas catalíticos que aumenten la utilidad comercial del catalizador y permitan la producción de polímeros que tengan propiedades mejoradas.

Los catalizadores para la polimerización de olefinas están basados a menudo en metalocenos como precursores de catalizadores, que son activados con la ayuda de un alumoxano o bien con un activador que contiene un anión no coordinante.

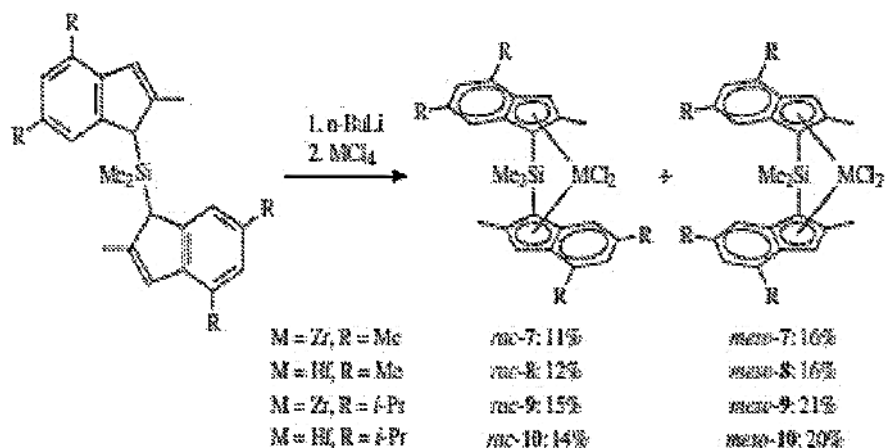
15 Los catalizadores de metaloceno útiles se han basado en compuestos de metales de transición de bis-indenilo. En particular, compuestos de metales de transición de bis-indenilo sustituido en 2 con puente y compuestos de metales de transición de bis-indenilo disustituido en 2,4 con puente han encontrado uso en la polimerización de propileno, véase por ejemplo la patente de EE.UU. 5.276.208 y la patente europea EP 576 970.

20 Véase también la solicitud de patente internacional WO 2011/051705, que describe compuestos de indenilo sustituido, pero ningún grupo formador de puente cíclico. Véase también Ransom, et al. *Organometallics* (2011), 30(4), págs. 800-814, donde se exploró una serie de complejos de etilen-bis(hexametilindenil)circonio y hafnio con puente ansa. Asimismo, véase el documento CN 2006-10080838 (denominado también CN 101074276 B) que parece usar  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}i\text{PrInd})_2\text{HfCl}_2$  para preparar polipropileno isotáctico con ramificación añadiendo estireno funcionalizado, donde el grupo funcional es un grupo vinilo. Véase también la patente de EE.UU. 7.741.417, la  
25 patente de EE.UU. 7.220.695, y la solicitud de patente internacional WO 2008/027116, donde se describen los procedimientos para producir polipropileno isotáctico poniendo en contacto propileno y opcionalmente uno o más monómeros con un compuesto de metaloceno del Grupo 4 de bis-indenilo soportado en una sílice tratada con compuesto(s) de organoaluminio y compuesto(s) heterocíclico(s), en condiciones de suspensión en presencia de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 160°C y una presión de  
30 aproximadamente 3 MPa a aproximadamente 5 MPa para proporcionar una actividad catalítica mayor que 13.607,77 kg (30.000 lb) de producto por kg (lb) de catalizador (nótese que están enumerados en el texto *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)hafnio (o circonio) dimetilo (o dicloruro)).

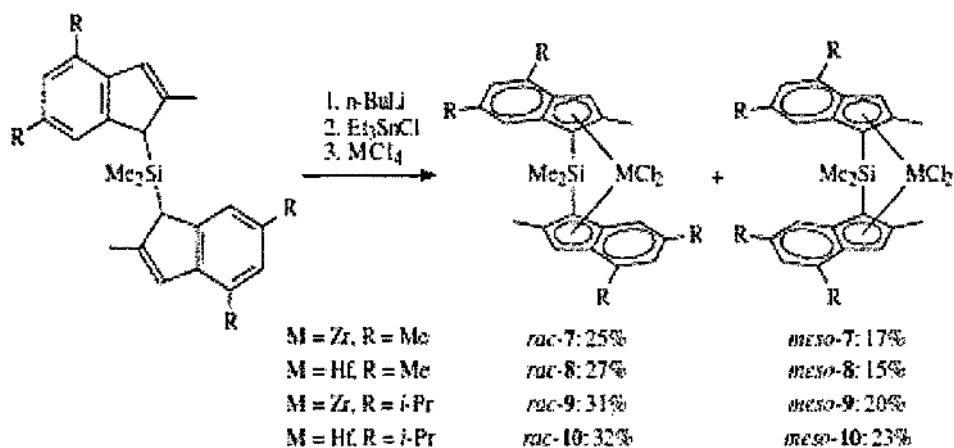
Véase también la patente de EE.UU. 7.385.015, donde ciertos compuestos de bis-indenilo están soportados en un soporte que se ha combinado con un primer trialquilaluminio, calcinado, combinado después con un segundo  
35 compuesto(s) de trialquilaluminio, donde los grupos alquilo tienen dos o más átomos de carbono y el primer y segundo compuesto(s) de trialquilaluminio pueden ser iguales o diferentes. Nótese que están enumerados en el texto *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)hafnio (o circonio) dimetilo (o dicloruro) como catalizadores que pueden ser soportados, y se usa dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio dimetilo en los ejemplos.

40 Las patentes de EE.UU. 7.220.695 y 7.741.417 describen activadores soportados de un silicato de capas intercambiado iónicamente, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto heterocíclico, que puede ser sustituido o no sustituido. Nótese que se enumeran en el texto *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)hafnio (o circonio) dimetilo (o dicloruro) como catalizadores que pueden ser soportados, y se usa dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio dimetilo en los ejemplos.

45 Véase también "Synthesis and molecular structures of zirconium and hafnium complexes bearing dimethylsilylandiyl-bis-2,4,6-trimethylindenyl and dimethylsilylandiyl-bis-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl ligands" Izmer et al., *Journal of Organometallic Chemistry* (2005), 690(4), págs. 1067-1079, que describe complejos ansa de circonio y hafnio que contienen fragmentos de indenilo sustituidos con trialquilo en 2,4,6, tales como *rac*- y *meso*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-R}_2\text{C}_9\text{H}_3\text{-}\eta^5)_2\text{MCl}_2$  (R = Me, *i*Pr; M = Zr, Hf). Se describieron los complejos reproducidos a continuación. No se realizaron polimerizaciones usando estos compuestos.



Esquema 6.



Esquema 7.

5 El documento EP 1 209 165 A2 y la patente de EE.UU. 5.739.366 describen un tipo de complejo de circonio sustituido con 4-isopropil-7-metilindenilo donde la posición 2 puede ser H o C<sub>1-3</sub>.

La patente de EE.UU. 5.767.033 menciona dicloruro de dimetilsilil-bis{1-(2-metil-4-*i*-propil-7-metilindenil)}hafnio en la columna 11, línea 43, y usa dicloruro de *rac*-dimetilsilil-bis{1-(2,7-dimetil-4-isopropilindenil)}circonio y dicloruro de *rac*-difenisilil-bis{1-(2,7-dimetil-4-isopropilindenil)}circonio en los ejemplos. No parecen mencionarse grupos formadores de puente cíclicos.

El documento JP H08 239416 A1 se refiere a complejos de metaloceno de indenilo de metales del Grupo 4 al Grupo 6 como catalizadores de polimerización de olefinas, en donde los ligandos basados en indenilo pueden estar sustituidos en la posición 4 y contienen un grupo formador de puente cíclico tal como puente de silileno cíclico, tal como dicloruro de *rac*-tetrametilsilil-bis-{1-(2-metil-4-fenilindenil)}circonio.

15 Ninguno de los anteriores describe compuestos de metaloceno de indenilo basados en hafnio donde la posición 4 está sustituida, la posición 3 no está sustituida, y el puente es un grupo cíclico, usados preferiblemente en combinación con un activador aniónico no coordinante.

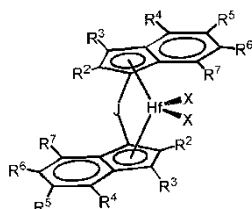
Hay aún una necesidad en la técnica de nuevos y mejorados sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas, a fin de conseguir propiedades poliméricas específicas, tales como punto de fusión alto, pesos moleculares altos, aumentar la conversión o la incorporación de comonómeros, alterar la distribución de comonómeros sin afectar negativamente a las propiedades del polímero resultante, aumentar los extremos de cadena de vinilo, particularmente aumentar las insaturaciones de vinilo en el extremo de la cadena a la vez de mantener o aumentar también el Mw.

Por lo tanto un objeto de la presente invención es proporcionar nuevos compuestos catalíticos, sistemas catalíticos que comprenden tales compuestos, y procedimientos para la polimerización de olefinas usando tales compuestos y sistemas.

### Compendio de la invención

Esta invención se refiere a nuevos compuestos catalíticos de metalloceno del metal de transición hafnio con puente que tienen dos ligandos indenilo sustituidos en las posiciones 4 con un alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, donde las posiciones 3 son hidrógeno (asumiendo que la posición del puente se cuenta como la posición uno) y el átomo formador de puente es carbono o silicio, que está incorporado en un grupo cíclico que comprende 3, 4, 5, o 6 átomos de silicio y/o carbono que constituyen el anillo cíclico.

Esta invención se refiere a un compuesto catalítico de metalloceno representado por la fórmula:



donde cada R<sup>3</sup> es hidrógeno; cada R<sup>4</sup> es independientemente un alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cada R<sup>2</sup> y R<sup>7</sup> es independientemente hidrógeno, o alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cada R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, o halocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>; y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> y/o R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden opcionalmente estar unidos entre sí para formar una estructura anular; J es un grupo formador de puente representado por la fórmula R<sup>a</sup><sub>2</sub>J, donde J es C o Si, y cada R<sup>a</sup> es, independientemente, hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y los dos R<sup>a</sup> forman una estructura cíclica que incorpora J, y la estructura cíclica puede ser un sistema anular cíclico o condensado saturado o parcialmente saturado; y cada X es un ligando aniónico univalente, o dos X están unidos y enlazados al átomo metálico para formar un anillo de metallociclo, o dos X están unidos para formar un ligando quelante, un ligando de dieno, o un ligando de alquilideno.

Esta invención se refiere además a un sistema catalítico que comprende dicho(s) compuesto(s) catalítico(s) de metalloceno y un activador.

Esta invención se refiere además a un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto olefinas con un sistema catalítico que comprende dicho(s) compuesto(s) catalítico(s) de metalloceno descrito(s) anteriormente y un activador.

Se describen también composiciones poliméricas producidas por los métodos descritos en la presente memoria.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico de la presión de etileno (psi) introducido en el reactor frente a la cantidad de terminación de vinilo en el polímero producido. Las etiquetas dentro del gráfico corresponden a los números de los ejemplos en las Tablas 4a y 4b.

### Definiciones

Como se emplea en la presente memoria, el esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica es la nueva notación expuesta en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985). Por lo tanto, un "metal del grupo 4" es un elemento del grupo 4 de la Tabla Periódica, p.ej. Zr, Ti y Hf.

Los términos "radical hidrocarbilo", "hidrocarbilo" y "grupo hidrocarbilo" se usan de manera intercambiable en todo este documento. Asimismo los términos "grupo", "radical" y "sustituyente" se usan también de manera intercambiable en este documento. Para los fines de esta descripción, se define que "radical hidrocarbilo" es un radical que contiene átomos de hidrógeno y hasta 50 átomos de carbono, y que puede ser lineal, ramificado o cíclico, y cuando es cíclico, aromático o no aromático.

Los radicales hidrocarbilo sustituidos son radicales en los que al menos un átomo de hidrógeno ha sido sustituido con al menos un grupo funcional tales como NR<sup>\*2</sup>, OR<sup>\*</sup>, SeR<sup>\*</sup>, TeR<sup>\*</sup>, PR<sup>\*2</sup>, AsR<sup>\*2</sup>, SbR<sup>\*2</sup>, SR<sup>\*</sup>, BR<sup>\*2</sup>, SiR<sup>\*3</sup>, GeR<sup>\*3</sup>, SnR<sup>\*3</sup>, PbR<sup>\*3</sup> y similares, o donde al menos un átomo o grupo no hidrocarburo ha sido insertado dentro del radical hidrocarbilo, tales como -O-, -S-, -Se-, -Te-, -N(R<sup>\*</sup>)-, =N-, -P(R<sup>\*</sup>)-, =P-, -As(R<sup>\*</sup>)-, =As-, -Sb(R<sup>\*</sup>)-, =Sb-, -B(R<sup>\*</sup>)-, =B-, -Si(R<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>-, -Ge(R<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>-, -Sn(R<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>-, -Pb(R<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>- y similares, donde R<sup>\*</sup> es independientemente un radical hidrocarbilo o halocarbilo, y dos o más R<sup>\*</sup> pueden unirse entre sí para formar una estructura anular cíclica o policíclica sustituida o no sustituida, saturada, parcialmente insaturada o aromática.

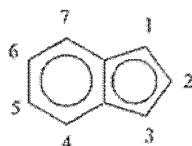
Los radicales halocarbilo son radicales en los que uno o más átomos de hidrógeno del hidrocarbilo han sido sustituidos con al menos un halógeno (p.ej. F, Cl, Br, I) o un grupo que contiene halógeno (p.ej. CF<sub>3</sub>).

Los radicales halocarbilo sustituido son radicales en los que al menos un átomo de hidrógeno o halógeno del halocarbilo ha sido sustituido con al menos un grupo funcional tales como NR<sup>\*2</sup>, OR<sup>\*</sup>, SeR<sup>\*</sup>, TeR<sup>\*</sup>, PR<sup>\*2</sup>, AsR<sup>\*2</sup>,

5 SbR\*<sub>2</sub>, SR\*, BR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>3</sub>, GeR\*<sub>3</sub>, SnR\*<sub>3</sub>, PbR\*<sub>3</sub> y similares, o donde al menos un átomo o grupo no de carbono ha sido insertado dentro del radical halocarbilo, tales como -O-, -S-, -Se-, -Te-, -N(R\*)-, =N-, -P(R\*)-, =P-, -As(R\*)-, =As-, -Sb(R\*)-, =Sb-, -B(R\*)-, =B-, -Si(R\*)<sub>2</sub>-, -Ge(R\*)<sub>2</sub>-, -Sn(R\*)<sub>2</sub>-, -Pb(R\*)<sub>2</sub>- y similares, donde R\* es independientemente un radical hidrocarbilo o halocarbilo, a condición de que al menos un átomo de halógeno permanezca en el radical halocarbilo original. Adicionalmente, dos o más R\* pueden unirse entre sí para formar una estructura anular cíclica o policíclica sustituida o no sustituida, saturada, parcialmente insaturada o aromática.

10 En algunas realizaciones de la invención, el radical hidrocarbilo se selecciona independientemente de metilo, etilo, etenilo e isómeros de propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo, octadecenilo, nonadecenilo, eicosenilo, heneicosenilo, docosenilo, tricosenilo, tetracosenilo, pentacosenilo, hexacosenilo, heptacosenilo, octacosenilo, nonacosenilo, triacontenilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo, decinilo, undecinilo, dodecinilo, tridecinilo, tetradecinilo, pentadecinilo, hexadecinilo, heptadecinilo, octadecinilo, nonadecinilo, eicosinilo, heneicosinilo, docosinilo, tricosinilo, tetracosinilo, pentacosinilo, hexacosinilo, heptacosinilo, octacosinilo, nonacosinilo, triacontinilo, butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, heptadienilo, octadienilo, nonadienilo, y decadienilo. También están incluidos isómeros de estructuras cíclicas y policíclicas saturadas, parcialmente insaturadas y aromáticas en donde el radical puede ser sometido adicionalmente a los tipos de sustituciones descritas anteriormente. Los ejemplos incluyen fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, propilfenilo, dipropilfenilo, butilfenilo, dibutilfenilo, bencilo, metilbencilo, naftilo, antraceno, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, norbornilo, norbornenilo, adamantilo y similares. Para esta descripción, cuando se enumera un radical, indica ese tipo de radical y todos los demás radicales formados cuando ese tipo de radical es sometido a las sustituciones definidas anteriormente. Los radicales alquilo, alqueno y alquino enumerados incluyen todos los isómeros. Por ejemplo, butilo incluye *n*-butilo, 2-metilpropilo, 1-metilpropilo, *terc*-butilo; pentilo incluye *n*-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, y neopentilo; butenilo incluye las formas E y Z de 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-1-propenilo y 2-metil-2-propenilo. Los compuestos cíclicos que tienen sustituciones incluyen todas las formas isoméricas, por ejemplo, metilfenilo incluiría orto-metilfenilo, meta-metilfenilo y para-metilfenilo; dimetilfenilo incluiría 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-difenilmetilo, 3,4-dimetilfenilo, y 3,5-dimetilfenilo.

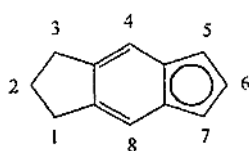
Para fines de nomenclatura, se usan los siguientes esquemas de numeración para el indenilo. Debe apuntarse que el indenilo puede ser considerado un ciclopentadienilo con un anillo de benceno condensado. La estructura a continuación se dibuja y nombra como un anión.



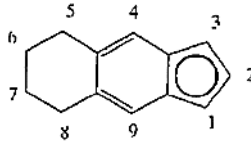
Indenilo

Las siguientes estructuras anulares son indenilos sustituidos, donde la sustitución en las posiciones 5 y 6 forma una estructura anular. Para fines de nomenclatura de compuestos específicos, estos ligandos se describen a continuación. Se usa un esquema de numeración y nomenclatura similar para estos tipos de indenilos sustituidos que incluyen indacenilos, ciclopenta[*b*]naftalenilos, heterociclopentanaftilos, heterociclopentaindenilos, y similares, ilustrados a continuación. Cada estructura se dibuja y nombra como un anión.

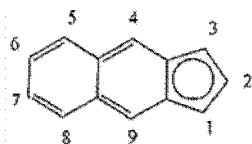
Ejemplos no limitantes de indacenilos y ciclopenta[*b*]naftalenilos incluyen:



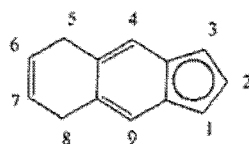
1,2,3-trihidro-*s*-indacenilo



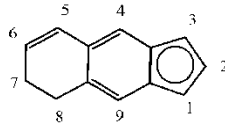
5,6,7,8-tetrahidro-ciclopenta[*b*]naftalenilo



ciclopenta[*b*]naftalenilo

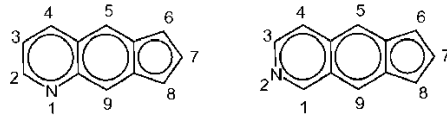


5,8-dihidro-ciclopenta[*b*]naftalenilo



7,8-dihidro-ciclopenta[b]naftalenilo.

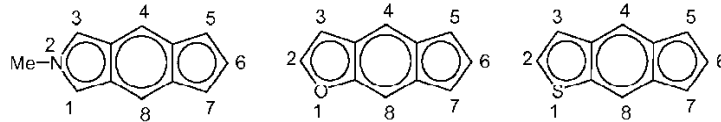
Ejemplos no limitantes de heterociclopentanaftilos incluyen:



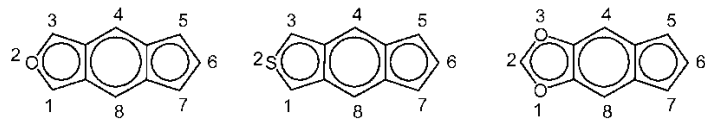
5 ciclopenta[g]quinolilo ciclopenta[g]isoquinolilo.

Ejemplos no limitantes adicionales de heterociclopentanaftilos incluyen ciclopenta[g]fosfinolilo,  
ciclopenta[g]isofosfinolilo, ciclopenta[g]arsinolilo, y ciclopenta[g]isoarsinolilo.

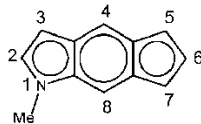
Ejemplos no limitantes de heterociclopentaindenilos incluyen:



10 2-metilciclopenta[f]isoindolilo indeno[5,6-*b*]furilo indeno[5,6-*b*]tienilo



indeno[5,6-*c*]furilo indeno[5,6-*c*]tienilo indeno[5,6-*d*][1,3]dioxolilo



1-metilciclopenta[f]indolilo.

15 Ejemplos no limitantes adicionales de heterociclopentaindenilos incluyen 1-hidrocarbilociclopenta[f]fosfindolilo, 2-hidrocarbilociclopenta[f]isofosfindolilo, 1-hidrocarbilociclopenta[f]arsindolilo, 2-hidrocarbilociclopenta[f]isoarsindolilo, indeno[5,6-*b*]selenofenilo, indeno[5,6-*b*]telurofenilo, indeno[5,6-*c*]selenofenilo, indeno[5,6-*c*]telurofenilo, 2-hidrocarbilociclopenta[f]isoindolilo, y 1-hidrocarbilociclopenta[f]indolilo, donde hidrocarbilo es un "radical hidrocarbilo" como se definió anteriormente.

20 Un "átomo de carbono anular" es un átomo de carbono que es parte de una estructura anular cíclica. Por esta definición, un fragmento de indenilo tiene nueve átomos de carbono anulares. Esta dentro del alcance de la invención reemplazar uno o más de los átomos de carbono anulares con un heteroátomo, tal como un átomo de boro, un átomo del Grupo 14 que no sea carbono, un átomo del Grupo 15, o un átomo del Grupo 16. Los heteroátomos preferidos incluyen boro, nitrógeno, oxígeno, fosforo y azufre.

25 Una "posición del anillo enlazable" es una posición del anillo que es capaz de llevar un sustituyente o sustituyente formador de puente. Por ejemplo, el indeno[5,6-*c*]tienilo tiene siete posiciones del anillo enlazables (en los átomos de carbono) y una posición del anillo no enlazable (el átomo de azufre).

"Estructura anular" significa átomos enlazados entre sí en una o más disposiciones cíclicas.

30 Una "olefina", denominada alternativamente "alqueno", es un compuesto lineal, ramificado o cíclico de carbono e hidrógeno que tiene al menos un doble enlace. Para los fines de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas a la misma, cuando se hace referencia a que un polímero o copolímero comprende una olefina, la olefina presente en tal polímero o copolímero es la forma polimerizada de la olefina. Por ejemplo, cuando se dice que un copolímero tiene un contenido de "etileno" de 35% en peso a 55% en peso, se entiende que la unidad mer en el copolímero deriva de etileno en la reacción de polimerización, y dichas unidades derivadas están presentes en 35%

en peso a 55% en peso, en base al peso del copolímero. Un "polímero" tiene dos o más unidades mer iguales o diferentes. Un "homopolímero" es un polímero que tiene unidades mer que son iguales. Un "copolímero" es un polímero que tiene dos o más unidades mer que son diferentes una de la otra. Un "terpolímero" es un polímero que tiene tres unidades mer que son diferentes unas de otras. "Diferentes", como se emplea para hacer referencia a las unidades mer, indica que las unidades mer difieren unas de otras en al menos un átomo o son diferentes isoméricamente. Por consiguiente, la definición de copolímero, como se emplea en la presente memoria, incluye terpolímeros y similares. Un oligómero es típicamente un polímero que tiene un peso molecular bajo (tal como un Mn menor que 25.000 g/mol, preferiblemente menor que 2.500 g/mol) o un número de unidades mer bajo (tal como 75 unidades mer o menos). Un "polímero de etileno" o "copolímero de etileno" es un polímero o copolímero que comprende al menos 50% en moles de unidades derivadas de etileno, un "polímero de propileno" o "copolímero de propileno" es un polímero o copolímero que comprende al menos 50% en moles de unidades derivadas de propileno, etcétera.

En el contexto de este documento, "homopolimerización" produciría un polímero preparado a partir de un tipo de monómero. Por ejemplo, la homopolimerización de propileno produciría homopolipropileno; la homopolimerización de etileno produciría homopolietileno; y similares. Asimismo, "copolimerización" produciría polímeros con más que un tipo de monómero. Por ejemplo, los copolímeros de etileno incluyen polímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas, olefinas y diolefinas cíclicas, olefinas vinilaromáticas, diolefinas  $\alpha$ -olefínicas,  $\alpha$ -olefinas sustituidas, y/o monómeros acetilénicamente insaturados.

Ejemplos no limitantes de  $\alpha$ -olefinas incluyen propileno, 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, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-heneicoseno, 1-docoseno, 1-tricoseno, 1-tetracoseno, 1-pentacoseno, 1-hexacoseno, 1-heptacoseno, 1-octacoseno, 1-nonacoseno, 1-triaconteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 5-metil-1-noneno, 3,5,5-trimetil-1-hexeno, vinilciclohexano, y vinilnorborno.

Para los fines de esta invención, el etileno será considerado una  $\alpha$ -olefina.

Ejemplos no limitantes de olefinas y diolefinas cíclicas incluyen ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclononeno, ciclodeceno, norborneno, 4-metilnorborno, 3-metilciclopenteno, 4-metilciclopenteno, vinilciclohexano, norbornadieno, dicitropentadieno, 5-etiliden-2-norborno, vinilciclohexeno, 5-vinil-2-norborno, 1,3-divinilciclopentano, 1,2-divinilciclohexano, 1,3-divinilciclohexano, 1,4-divinilciclohexano, 1,5-divinilciclooctano, 1-alil-4-vinilciclohexano, 1,4-dialilciclohexano, 1-alil-5-vinilciclooctano, y 1,5-dialilciclooctano.

Ejemplos no limitantes de olefinas y diolefinas vinilaromáticas incluyen estireno, *para*-metilestireno, *para*-t-butilestireno, vinilnaftileno, viniltolueno, y divinilbenceno.

Ejemplos no limitantes de dienos  $\alpha$ -olefínicos incluyen 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,5-heptadieno, 1,6-heptadieno, 6-metil-1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 7-metil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodeceno, 1,13-tetradeceno y 9-metil-1,9-decadieno.

Las  $\alpha$ -olefinas sustituidas (llamadas también  $\alpha$ -olefinas que contienen grupos funcionales) incluyen las que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 17 no de carbono enlazado a un átomo de carbono de la  $\alpha$ -olefina sustituida, donde tal sustitución, si es silicio, puede ser adyacente al doble enlace o terminal al doble enlace, o en cualquier lugar intermedio, y donde esté contemplada la inclusión de átomos no de carbono y no de silicio tales como por ejemplo B, O, S, Se, Te, N, P, Ge, Sn, Pb, As, F, Cl, Br, o I, donde tal tales restos no de carbono o no de silicio estén separados lo suficientemente lejos del doble enlace para no interferir con la reacción de polimerización por coordinación con el catalizador y retener así la característica generalmente hidrocarbónica. Por separados lo suficientemente lejos del doble enlace los autores de la invención quieren decir que el número de átomos de carbono, o el número de átomos de carbono y silicio, que separan el doble enlace y el resto no de carbono o no de silicio es preferiblemente 6 o mayor, p.ej. 7, o 8, o 9, o 10, o 11, o 12, o 13, o 14 o más. El número de tales átomos de carbono, o átomos de carbono y silicio, se cuenta desde inmediatamente adyacente al doble enlace hasta inmediatamente adyacente al resto no de carbono o no de silicio. Los ejemplos incluyen aliltrimetilsilano, divinilsilano, 8,8,8-trifluoro-1-octeno, 8-metoxioct-1-eno, 8-metilsulfaniloct-1-eno, 8-dimetilaminoct-1-eno, o combinaciones de los mismos. El uso de  $\alpha$ -olefinas que contienen grupos funcionales donde el grupo funcional está más cerca del doble enlace está también dentro del alcance de las realizaciones de la invención cuando tales olefinas puedan ser incorporadas de la misma manera que lo son sus análogos de  $\alpha$ -olefina. Véase, "Metallocene Catalysts and Borane Reagents in The Block/Graft Reactions of Polyolefins", T.C. Chung, et al, Polym. Mater. Sci. Eng., v. 73, pág. 463 (1995), y los monómeros de  $\alpha$ -olefina enmascarados de la patente de EE.UU. 5.153.282. Tales monómeros permiten la preparación tanto de copolímeros que contienen grupos funcionales capaces de una derivatización posterior como de macrómeros funcionales que pueden usarse como segmentos poliméricos de tipo injerto y bloque.

Una  $\alpha$ -olefina también puede incluir macromonómeros  $\alpha$ -olefínicos de hasta 2.000 unidades mer.

El término "sistema catalítico" se define para significar un par precursor de catalizador/activador, y co-activador opcional, y un material de soporte opcional. Cuando se usa "sistema catalítico" para describir tal par antes de la activación, significa el catalizador no activado (precatizador) junto con un activador y, opcionalmente, un co-

5 activador. Cuando se usa para describir tal par después de la activación, significa el catalizador activado y el activador u otro resto equilibrador de la carga. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma, cuando se describen sistemas catalíticos como que comprenden formas estables neutras de los componentes, un experto habitual en la técnica entiende bien que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros.

Un compuesto de metal de transición puede ser neutro como en un precatalizador, o una especie cargada con un contraión como en un sistema catalítico activado.

10 El precursor del catalizador se denomina a menudo también precatalizador, catalizador, compuesto catalítico, precursor de catalizador, compuesto de metal de transición o complejo de metal de transición. Estas palabras se usan de manera intercambiable. Activador y cocatalizador también se usan de manera intercambiable. Un depurador es un compuesto que se añade típicamente para facilitar la oligomerización o polimerización depurando impurezas. Algunos depuradores también pueden actuar como activadores, y pueden denominarse co-activadores. Un co-activador, que no es un depurador, también puede usarse junto con un activador a fin de formar un catalizador activo. En algunas realizaciones puede premezclarse un co-activador con el compuesto de metal de transición para formar un compuesto de metal de transición alquilado.

15 Un sistema catalítico de polimerización es un sistema catalítico que puede polimerizar monómeros hasta un polímero. Un "ligando aniónico" es un ligando cargado negativamente que dona uno o más pares de electrones a un ión metálico. Un "ligando donador neutro" es un ligando cargado neutralmente que dona uno o más pares de electrones a un ión metálico.

20 Un catalizador de metalloceno se define como un compuesto organometálico con al menos un resto ciclopentadienilo (o resto ciclopentadienilo sustituido tal como indenilo) enlazado por enlace  $\pi$ , y más frecuentemente restos ciclopentadienilo o restos de ciclopentadienilo sustituido enlazados por dos enlaces  $\pi$ .

25 Anión no coordinante (NCA) se define que significa un anión que no se coordina con el catión metálico del catalizador, o bien que sí se coordina con el catión metálico, pero solo débilmente. Un NCA se coordina de una manera lo suficientemente débil para que una base de Lewis neutra, tal como un monómero olefínicamente o acetilénicamente insaturado, pueda desplazarlo del centro del catalizador. Cualquier metal o metaloide que pueda formar un complejo débilmente coordinante, compatible, puede usarse o estar contenido en el anión no coordinante. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, aluminio, fósforo y silicio.

30 Un activador estequiométrico puede ser neutro o bien iónico. Los términos activador iónico y activador iónico estequiométrico pueden usarse de manera intercambiable. Asimismo, los términos activador estequiométrico neutro y activador ácido de Lewis pueden usarse de manera intercambiable.

35 Como se emplea en la presente memoria, Mn es peso molecular medio numérico, Mw es peso molecular medio ponderal, y Mz es peso molecular medio z, % en peso es tanto por ciento en peso, y % en moles es tanto por ciento en moles. La distribución de pesos moleculares (MWD), denominada también polidispersidad (PDI), se define que es Mw dividido por Mn. A menos que se indique otra cosa, todas las unidades de peso molecular (p.ej., Mw, Mn, Mz) son g/mol. Pueden usarse las siguientes abreviaturas en la presente memoria: Me es metilo, Et es etilo, Pr es propilo, cPr es ciclopropilo, nPr es n-propilo, iPr es isopropilo, Bu es butilo, nBu es butilo normal, iBu es isobutilo, sBu es sec-butilo, tBu es terc-butilo, Oct es octilo, Ph es fenilo, Bn es bencilo, THF o thf es tetrahidrofurano, MAO es metilalumoxano.

40 El término "continuo" significa un sistema que opera sin interrupción o cese. Por ejemplo, un procedimiento continuo para producir un polímero sería uno donde los reaccionantes se introducen continuamente en uno o más reactores y el producto polimérico se extrae continuamente.

45 Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma, "alcóxidos" incluyen aquellos donde el grupo alquilo es un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. El grupo alquilo puede ser de cadena lineal, ramificada o cíclica.

Para los fines de esta invención, un grupo "alquilo" es un radical lineal o ramificado de carbono e hidrógeno. En una realización preferida, "alquilo" se refiere a alquilos lineales.

La temperatura ambiente es 22 °C, a menos que se indique otra cosa.

### Descripción detallada

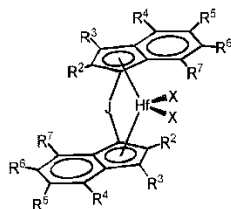
50 Compuestos catalíticos de metalloceno

Esta invención se refiere a nuevos compuestos catalíticos de metalloceno de metal de transición de hafnio con puente que tienen dos ligandos indenilo sustituidos en las posiciones 4 con un alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, donde las posiciones 3 son hidrógeno (asumiendo que la posición de puente se cuenta como la posición uno) y el puente es carbono o silicio que está incorporado en un grupo cíclico que comprende 3, 4, 5 o 6 átomos de silicio y/o



carbono que constituyen el anillo cíclico, preferiblemente las posiciones 2, 4, las posiciones 4, 7, las posiciones 2, 4, 5, las posiciones 2, 4, 6, las posiciones 2, 4, 7, o las posiciones 2, 4, 5, 6, 7 están sustituidas, preferiblemente por un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , y opcionalmente, si están sustituidas con alquilo, las posiciones 4 y 5, 5 y 6, y/o 6 y 7 pueden estar enlazadas entre sí para formar una estructura anular.

- 5 Esta invención se refiere a compuestos catalíticos de metalloceno, y sistemas catalíticos que comprenden tales compuestos, representados por la fórmula:



- 10 donde cada  $R^3$  es hidrógeno; cada  $R^4$  es independientemente un alquilo o cicloalquilo  $C_1$ - $C_{10}$  (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos); cada  $R^2$ , y  $R^7$  son independientemente hidrógeno, o alquilo o cicloalquilo  $C_1$ - $C_{10}$  (preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos); cada  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente hidrógeno, o hidrocarbilo sustituido o no sustituido  $C_1$ - $C_{50}$  (preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos); y  $R^4$  y  $R^5$ ,  $R^5$  y  $R^6$  y/o  $R^6$  y  $R^7$  pueden opcionalmente estar enlazados entre sí para formar una estructura anular; J es un grupo formador de puente representado por la fórmula  $R^a_2J$ , donde J es C o Si, y cada  $R^a$  es, independientemente, hidrocarbilo sustituido o no sustituido  $C_1$  a  $C_{20}$  (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos), y dos  $R^a$  forman una estructura cíclica que incorpora J, y la estructura cíclica puede ser un sistema anular cíclico o condensado saturado o parcialmente saturado; y cada X es un ligando aniónico univalente, o dos X están unidos y enlazados al átomo de metal para formar un anillo de metalociclo, o dos X están unidos para formar un ligando quelante, un ligando dieno, o un ligando alquilideno.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos.

- 25 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$  y  $R^4$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos. Cada  $R^2$  y  $R^4$  pueden ser iguales o diferentes.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos. Cada  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^5$  pueden ser iguales o diferentes.

- 30 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^6$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos. Cada  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^6$  pueden ser iguales o diferentes.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^7$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos. Cada  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^7$  pueden ser iguales o diferentes.

- 35 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos. Cada  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  pueden ser iguales o diferentes.

- 40 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^7$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos. Cada  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^7$  pueden ser iguales o diferentes.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos. Cada  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  pueden ser iguales o diferentes.

- 45 En una realización preferida de la invención, cada  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_7$  son iguales y se seleccionan del grupo que consiste en grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo e isómeros de los mismos. En una realización preferida de la invención, cada  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_7$  son iguales y se seleccionan del grupo que consiste en grupo alquilo  $C_1$  a  $C_5$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, e isómeros de los mismos.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_3$ ,

preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o ciclopropilo.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_3$ , preferiblemente metilo o etilo.

5 En una realización preferida de la invención cada  $R^4$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos.

En una realización preferida de la invención cada  $R^4$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo, o n-butilo.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^4$  y  $R^7$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos.

10 En una realización preferida de la invención, cada  $R^4$  y  $R^7$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo, o n-butilo.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos, y  $R^5$  y  $R^6$  pueden opcionalmente estar enlazados entre sí para formar una estructura anular.

15 En una realización preferida de la invención, cada  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_5$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o un isómero de los mismos, y  $R^5$  y  $R^6$  pueden opcionalmente estar enlazados entre sí para formar una estructura anular.

20 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_3$ , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o ciclopropilo, cada  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son hidrógeno, y cada  $R^4$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, o un isómero de los mismos.

25 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_3$ , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o ciclopropilo, cada  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son hidrógeno, y cada  $R^4$  es independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo, o n-butilo.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$  es un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_3$ , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o ciclopropilo, cada  $R^3$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  son hidrógeno, y  $R^4$  y  $R^7$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, o un isómero de los mismos.

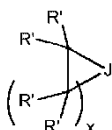
30 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$  es un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_3$ , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o ciclopropilo, cada  $R^3$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  son hidrógeno, y  $R^4$  y  $R^7$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo, o n-butilo.

35 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  son, independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos,  $R^3$  es hidrógeno, y  $R^5$  y  $R^6$  están unidos entre sí para formar un anillo parcialmente insaturado de 5 miembros.

En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$ , y  $R^7$  son independientemente metilo, etilo, o n-propilo, cada  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente, un grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o un isómero de los mismos,  $R^3$  es hidrógeno, y  $R^5$  y  $R^6$  están unidos entre sí para formar un anillo parcialmente insaturado de 5 miembros.

40 En una realización preferida de la invención, cada  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^7$  son iguales y se seleccionan del grupo que consiste en grupo alquilo o cicloalquilo  $C_1$  a  $C_3$ , preferiblemente metilo, etilo, propilo, e isómeros de los mismos, y  $R^3$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son hidrógeno.

En una realización preferida de la invención, J se representa preferiblemente por la fórmula:



45 en donde J' es un átomo de carbono o silicio, x es 1, 2, 3, o 4, preferiblemente 2 o 3, y cada R' es, independientemente, hidrógeno o hidrocarbilo  $C_1$ - $C_{10}$ , preferiblemente hidrógeno. Los grupos J particularmente preferidos incluyen ciclopentametilsilileno, ciclotetrametilsilileno, ciclotrimetilsilileno, y similares.

- En una realización preferida de la invención, cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, haluros, dienos, aminas, fosfinas, éteres, y una combinación de los mismos, (dos X pueden formar una parte de un anillo condensado o un sistema anular), preferiblemente cada X se selecciona independientemente de haluros y grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, preferiblemente cada X es un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo, preferiblemente un grupo metilo;
- En una realización preferida de la invención, R<sup>4</sup> no es un grupo arilo (sustituido o no sustituido). Un grupo arilo se define que es un grupo anular condensado simple o múltiple donde al menos un anillo es aromático. Un grupo arilo sustituido es un grupo arilo donde un hidrógeno ha sido reemplazado por un heteroátomo o grupo que contiene heteroátomos. Los ejemplos de grupos arilo incluyen fenilo, bencilo, carbazolilo, naftilo, y similares.
- En una realización preferida de esta invención, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>7</sup> no son un grupo arilo sustituido o no sustituido.
- En una realización preferida de esta invención, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> no son un grupo arilo sustituido o no sustituido.
- Los compuestos de metaloceno que son particularmente útiles en esta invención incluyen uno o más de:
- ciclotetrametilensililil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - 15 ciclopentametilensililil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - ciclotrimetilensililil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio,
  - dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio,
  - dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio,
  - 20 ciclotetrametilensililil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - ciclopentametilensililil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - ciclotrimetilensililil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio,
  - dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio,
  - 25 dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio,
  - ciclotetrametilensililil-bis(4,7-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - ciclopentametilensililil-bis(4,7-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - ciclotrimetilensililil-bis(4,7-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(4,7-dimetilinden-1-il)hafnio,
  - 30 dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(4,7-dimetilinden-1-il)hafnio,
  - dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(4,7-dimetilinden-1-il)hafnio,
  - ciclotetrametilensililil-bis(2-metil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - ciclopentametilensililil-bis(2-metil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - ciclotrimetilensililil-bis(2-metil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - 35 dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(2-metil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio,
  - dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(2-metil-4-ciclopropilindenil)hafnio,
  - dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(2-metil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio,
  - ciclotetrametilensililil-bis(2-etil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - ciclopentametilensililil-bis(2-etil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,
  - 40 ciclotrimetilensililil-bis(2-etil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,

- dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(2-etil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclopentametilensililen-bis(2-etil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(2-etil-4-ciclopropilinden-1-il)hafnio,  
 ciclotetrametilensililen-bis(2-metil-4-t-butilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 5 ciclopentametilensililen-bis(2-metil-4-t-butilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclotrimetilensililen-bis(2-metil-4-t-butilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(2-metil-4-t-butilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclopentametilensililen-bis(2-metil-4-t-butilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(2-metil-4-t-butilinden-1-il)hafnio,  
 10 ciclotetrametilensililen-bis(4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclopentametilensililen-bis(4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclotrimetilensililen-bis(4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclopentametilensililen-bis(4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 15 dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 ciclotetrametilensililen-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclopentametilensililen-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclotrimetilensililen-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio,  
 20 dicloruro de ciclopentametilensililen-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio,  
 ciclotetrametilensililen-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclopentametilensililen-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclotrimetilensililen-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 25 dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclopentametilensililen-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 ciclotetrametilensililen-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclopentametilensililen-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 30 ciclotrimetilensililen-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclopentametilensililen-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio,  
 ciclotetrametilensililen-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 35 ciclopentametilensililen-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclotrimetilensililen-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio,

dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio,

dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio,

ciclotetrametilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio dimetilo,

ciclopentametilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio dimetilo,

5 ciclotrimetilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio dimetilo,

dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio,

dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio,

dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio.

10 En una realización preferida, el dimetilo en cualquiera de los compuestos enumerados anteriormente puede ser reemplazado con dialquilo (tales como dietilo, dipropilo, difenilo, dibencilo) o un dihaluro (tales como difluoruro, dibromuro o diyoduro). En una realización preferida de la invención, el compuesto catalítico está en la forma rac. En una realización preferida de la invención, al menos 90% en peso del compuesto catalítico está en la forma rac, en base al peso de las formas rac y meso presentes, preferiblemente de 92 a 100% en peso, preferiblemente de 95 a 100% en peso, preferiblemente de 98 a 100% en peso. En una realización preferida de la invención, la relación de rac a meso en el compuesto catalítico es de 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:1 a 100:1, preferiblemente 50:1 a 100:1, preferiblemente 85:1 a 100:1. En una realización preferida de la invención, el compuesto catalítico es mayor que 90% rac, preferiblemente mayor que 95% rac, preferiblemente mayor que 98% rac.

20 Las cantidades de isómeros rac y meso se determinan por NMR de protones. Los datos de <sup>1</sup>H NMR se recogen a temperatura ambiente (22°C) en una sonda de 5 mm usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz con disolvente deuterado en el que el compuesto precatalítico es completamente soluble. Los datos se registran usando una anchura de pulso máxima de 45°, 8 segundos entre pulsos y promediando la señal de 16 transientes.

25 En una realización preferida en cualquiera de los procedimientos descritos en la presente memoria se usa un compuesto catalítico de metaloceno, p.ej. los compuestos catalíticos de metaloceno no son diferentes. Para los fines de esta invención un compuesto catalítico de metaloceno se considera diferente de otro si difieren en al menos un átomo. Por ejemplo "dicloruro de bis-indenil circonio" es diferente de "dicloruro de (indenil)(2-metilindenil) circonio" que es diferente de "dicloruro de (indenil)(2-metilindenil) hafnio". Los compuestos catalíticos de metaloceno que difieren solo en isómero se consideran iguales para los fines de determinar si son "iguales", p.ej., rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio dimetilo y meso-dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio dimetilo son isómeros de dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio dimetilo. Además, para compuestos de hafnio, el análogo de Zr puede estar presente en hasta 3% en peso y ser considerado aún "igual". Preferiblemente, el análogo de circonio está presente en menos que 2% en peso de Zr, más preferiblemente menos que 1% en peso de Zr, incluso más preferiblemente menos que 0,5% en peso de Zr, más preferiblemente menos que 0,1% en peso. La cantidad de Zr y Hf presentes se determina usando ICPEES (Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente), que se describe en J. W. Olesik, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy," in Enciclopedia of Materials Characterization, C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. y S. Wilson, eds., Butterworth-Heinemann, Boston, Mass., 1992, págs. 633-644.

35 En algunas realizaciones, están presentes dos o más compuestos catalíticos de metaloceno diferentes en el sistema catalítico usado en la presente memoria. En algunas realizaciones, están presentes dos o más compuestos catalíticos de metaloceno diferentes en la zona de reacción donde el (los) procedimiento(s) descritos en la presente memoria se producen. Cuando se usan dos catalizadores basados en compuestos de metales de transición en un reactor como sistema catalítico mixto, los dos compuestos de metales de transición deben elegirse de tal modo que los dos sean compatibles. Puede usarse un método de cribado simple tal como por <sup>1</sup>H o <sup>13</sup>C NMR, conocido por los expertos habituales en la técnica, para determinar qué compuestos de metales de transición son compatibles. Es preferible usar el mismo activador para los compuestos de metales de transición, sin embargo, pueden usarse en combinación dos activadores diferentes, tales como un activador de anión no coordinante y un alumoxano. Si uno o más compuestos de metales de transición contienen un ligando X que no es un hidruro, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido, entonces el alumoxano o alquilo de aluminio (tal como triisobutilaluminio) se ponen en contacto típicamente con los compuestos de metales de transición antes de la adición del activador de anión no coordinante.

40 Los dos compuestos de metales de transición (precatalizadores) pueden usarse en cualquier relación. Las relaciones molares preferidas de compuesto de metal de transición (A) a compuesto de metal de transición (B) caen dentro del intervalo de (A:B) 1:1.000 a 1.000:1, alternativamente 1:100 a 500:1, alternativamente 1:10 a 200:1, alternativamente 1:1 a 100:1, y alternativamente 1:1 a 75:1, y alternativamente 5:1 a 50:1. La relación particular elegida dependerá de los precatalizadores exactos elegidos, el método de activación, y el producto final deseado. En una realización particular, cuando se usan los dos precatalizadores, donde ambos son activados con el mismo activador, los porcentajes molares útiles, en base al peso molecular de los precatalizadores, son 10 a 99,9% de A a 0,1 a 90% de B, alternativamente 25 a 99% de A a 0,5 a 50% de B, alternativamente 50 a 99% de A a 1 a 25% de B, y alternativamente 75 a 99% de A a 1 a 10% de B.

En una realización preferida, el compuesto de metaloceno de bis-indenilo de hafnio usado en la presente memoria es al menos 90% de isómero rac y los grupos indenilo están sustituidos en la posición 4 con un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, la posición 3 es hidrógeno, el puente es carbono o silicio que está incorporado en un anillo de 4, 5 o 6 miembros.

5 Los compuestos de metaloceno descritos en la presente memoria se sintetizan según procedimientos conocidos en la técnica.

#### Activadores

Los términos "cocatalizador" y "activador" se usan en la presente memoria de manera intercambiable, y se definen que son cualquier compuesto que puede activar uno cualquiera de los compuestos catalíticos descritos anteriormente convirtiendo el compuesto catalítico neutro en un catión de compuesto catalítico activo catalíticamente.

10 Activadores no limitantes, por ejemplo, incluyen alumoxanos, alquilo de aluminio, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores de tipo convencional. Los activadores preferidos incluyen típicamente compuestos de alumoxano, compuestos de alumoxano modificado, y compuestos precursores aniónicos ionizantes que abstraen un ligando metálico, enlazado por enlace  $\sigma$ , reactivo, haciendo al complejo metálico catiónico y proporcionando un anión no coordinante equilibrador de la carga o débilmente coordinante.

15 En una realización, se utilizan activadores de alumoxano como activador en la composición catalítica. Los alumoxanos son compuestos generalmente oligoméricos que contienen subunidades  $-Al(R^1)-O-$ , donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizadores, particularmente cuando el ligando abstraible es un alquilo, haluro, alcóxido o amida. 20 También pueden usarse mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Puede ser preferible usar un metilalumoxano visualmente transparente. Un alumoxano turbio o gelificado puede ser filtrado para producir una disolución transparente, o puede decantarse alumoxano transparente de la disolución turbia. Un alumoxano útil es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (disponible en el mercado en Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial Modified Metilalumoxane type 3A, cubierto bajo la patente de EE.UU. N° 5.041.584).

25 Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador en un exceso molar de 5.000 veces de Al/M sobre el compuesto catalítico (por sitio catalítico del metal). La relación de activador a compuesto catalítico mínima es una relación molar 1:1. Intervalos preferidos alternativos incluyen de 1:1 a 500:1, alternativamente de 1:1 a 200:1, alternativamente de 1:1 a 100:1, o alternativamente de 1:1 a 50:1.

30 En una realización alternativa, se usa poco o ningún alumoxano en los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Preferiblemente, el alumoxano está presente en cero % en moles, alternativamente el alumoxano está presente en una relación molar de aluminio a metal de transición del compuesto catalítico menor que 500:1, preferiblemente menor que 300:1, preferiblemente menor que 100:1, preferiblemente menor que 1:1.

35 El término "anión no coordinante" (NCA) significa un anión que no se coordina con un catión o bien que se coordina solo débilmente con un catión, quedando de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Aniones no coordinantes "compatibles" son los que no se degradan hasta la neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión para causar que forme un compuesto de metal de transición neutro y un subproducto neutro del anión. Los aniones no coordinantes útiles de acuerdo con esta invención son los que son compatibles, estabilizan el catión del 40 metal de transición en el sentido de equilibrar su carga iónica a +1, y retener aún suficiente labilidad para permitir el desplazamiento durante la polimerización.

45 Está dentro del alcance de esta invención usar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilboro, aniones de heteroborano polihalogenados (solicitud de patente internacional WO 98/43983), ácido bórico (patente de EE.UU. N° 5.942.459), o combinación de los mismos. Está también dentro del alcance de esta invención usar activadores neutros o iónicos en solitario o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

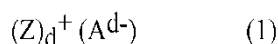
50 Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituidos, o mezclas de los mismos. Cada uno de los tres grupos sustituyentes se seleccionan independientemente de alquilo, alqueno, halógenos, alquilo sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi, y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, arilos mono o multicíclicos (incluyendo halosustituidos), alquilo, y compuestos de alqueno, y mezclas de los mismos, se prefieren grupos alqueno que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Más preferiblemente, los tres 55 grupos son alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, naftilo, o mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Un activador estequiométrico neutro preferido es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión

asociado con, pero no coordinado con, o solo coordinado de manera leve con, el ión restante del compuesto ionizante. Tales compuestos y similares se describen en las publicaciones europeas EP 0 570 982 A; EP 0 520 732 A; EP 0 495 375 A; EP 0 500 944 B1; EP 0 277 003 A; EP 0 277 004 A; las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157; 5.198.401; 5.066.741; 5.206.197; 5.241.025; 5.384.299; 5.502.124; y la solicitud de patente de EE.UU. con N° de serie 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1994; todas las cuales se incorporan totalmente en la presente memoria por referencia.

Los compuestos preferidos útiles como activador en el procedimiento de esta invención comprenden un catión, que es preferiblemente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible, anión que es relativamente grande (voluminoso), capaz de estabilizar la especie catalítica activa (el catión del Grupo 4) que se forma cuando los dos compuestos se combinan y dicho anión será suficientemente lábil para ser desplazado por sustratos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras, tales como éteres, aminas y similares. Se han descrito dos clases de aniones no coordinantes compatibles útiles en el documento EP 0 277,003 A1, y el documento EP 0 277,004 A1: 1) complejos de coordinación aniónicos que comprenden una pluralidad de radicales lipófilos coordinados covalentemente con, y protegiendo a, un núcleo de metal o metaloide central que lleva carga; y 2) aniones que comprenden una pluralidad de átomos de boro tales como carboranos, metalacarboranos y boranos.

En una realización preferida, los activadores estequiométricos incluyen un componente catiónico y uno aniónico, y se representan preferiblemente por la siguiente fórmula (1):



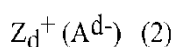
en donde Z es (L-H) o un Ácido de Lewis reducible, L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H)<sup>+</sup> es un ácido de Bronsted; A<sup>d-</sup> es un anión no coordinante que tiene la carga d-; y d es un número entero de 1 a 3.

Cuando Z es (L-H) de tal modo que el componente catión es (L-H)<sup>+</sup>, el componente catiónico puede incluir ácidos de Bronsted tales como bases de Lewis protonadas capaces de protonar un resto, tal como un alquilo o arilo, del metaloceno ligando voluminoso que contiene el precursor catalítico de metal de transición, dando como resultado una especie de metal de transición catiónica. Preferiblemente, el catión activador (L-H)<sup>+</sup> es un ácido de Bronsted, capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición dando como resultado un catión de metal de transición, que incluyen amonios, oxonios, fosfonios, sillios y mezclas de los mismos, preferiblemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilanilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilanilina, p-nitro-N,N-dimetilanilina, fosfonios de trietilfosfina, trifenilfosfina, y difenilfosfina, oxonios de éteres, tales como éter dimetílico, éter dietílico, tetrahydrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como dietiltioéteres y tetrahidrotiofeno, y mezclas de los mismos.

Cuando Z es un ácido de Lewis reducible se representa preferiblemente por la fórmula: (Ar<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), donde Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub> sustituido, preferiblemente el ácido de Lewis reducible se representa por la fórmula: (Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), donde Ph es fenilo o fenilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub> sustituido. En una realización preferida, el ácido de Lewis reducible es trifenilcarbenio.

El componente aniónico A<sup>d-</sup> incluye los que tienen la fórmula [M<sup>k+</sup>Q<sub>n</sub>]<sup>d-</sup>, en donde k es 1, 2, o 3; n es 1, 2, 3, 4, 5, o 6, preferiblemente 3, 4, 5 o 6; n - k = d; M es un elemento seleccionado del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente boro o aluminio, y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido con puente o sin puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, y radicales hidrocarbilo halosustituídos, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono a condición de que en no más que una ocurrencia Q sea un haluro, y dos grupos Q pueden formar una estructura anular. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente cada Q es un grupo arilo fluorado, y lo más preferiblemente cada Q es un grupo pentafluoroarilo. Los ejemplos de componentes A<sup>d-</sup> adecuados también incluyen compuestos de diboro descritos en la patente de EE.UU. N° 5.447.895, que se incorpora totalmente en la presente memoria por referencia.

En una realización preferida, esta invención se refiere a un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto olefinas (preferiblemente etileno) con el compuesto catalítico de metaloceno descrito en la presente memoria, un agente de transferencia de cadenas y un activador NCA que contiene boro representado por la fórmula (2):



donde: Z es (L-H) o un ácido de Lewis reducible; L es una base de Lewis neutra (descrita adicionalmente antes); H es hidrógeno; (L-H) es un ácido de Bronsted (descrito adicionalmente antes); A<sup>d-</sup> es un anión no coordinante que contiene boro que tiene la carga d<sup>-</sup> (descrito adicionalmente antes); d es 1, 2, o 3.

En una realización preferida, en cualquier NCA representado por la Fórmula 2 descrita anteriormente, el ácido de Lewis reducible se representa por la fórmula: (Ar<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), donde Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un

hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub> sustituido, preferiblemente el ácido de Lewis reducible se representa por la fórmula: (Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), donde Ph es fenilo o fenilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub> sustituido.

5 En una realización preferida, en cualquiera de los NCA representados por la Fórmula 2 descrita anteriormente, Z<sub>d</sub><sup>+</sup> se representa por la fórmula: (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup>, en donde L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H) es un ácido de Bronsted; y d es 1, 2, o 3, preferiblemente (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup> es un ácido de Bronsted seleccionado de amonios, oxonios, fosfonios, sililios, y mezclas de los mismos.

10 En una realización preferida, en cualquiera de los NCA representados por la Fórmula 2 descrita anteriormente, el componente aniónico A<sup>d-</sup> se representa por la fórmula [M<sup>\*k+</sup>Q<sup>\*n-</sup>]<sub>d</sub><sup>-</sup>, en donde k\* es 1, 2, o 3; n\* es 1, 2, 3, 4, 5, o 6 (preferiblemente 1, 2, 3, o 4); n\* - k\* = d\*; M\* es boro; y Q\* se selecciona independientemente de hidruro, dialquilamido con puente o sin puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, y radicales hidrocarbilo halosustituídos, teniendo dicho Q\* hasta 20 átomos de carbono, a condición de que en no más que 1 ocurrencia Q\* sea un haluro.

15 Esta invención también se refiere a un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto olefinas (tales como etileno) con un compuesto catalítico de metalloceno descrito en la presente memoria, un agente de transferencia de cadenas y un activador NCA representado por la fórmula (3):



20 donde R es un ligando monoaniónico; M<sup>\*\*</sup> es un metal o metaloide del Grupo 13; ArNHal es un anillo aromático que contiene nitrógeno, halogenado, anillo aromático policíclico, o ensamblaje de anillo aromático en el que dos o más anillos (o sistemas de anillos condensados) están unidos directamente unos a otros o juntos; y n es 0, 1, 2, o 3. Por regla general el NCA que comprende un anión de Fórmula 3 también comprende un catión adecuado que es esencialmente no interferente con los complejos catalíticos iónicos formados con los compuestos de metales de transición, preferiblemente el catión es Z<sub>d</sub><sup>+</sup> como se describió anteriormente.

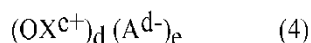
25 En una realización preferida, en cualquiera de los NCA que comprenden un anión representado por la Fórmula 3 descrita anteriormente, R se selecciona del grupo que consiste en grupos alifáticos o aromáticos de hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> sustituidos o no sustituidos, donde sustituidos significa que al menos un hidrógeno en un átomo de carbono esta reemplazado con un hidrocarbilo, haluro, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo o halocarbilo, dialquilamido, alcoxi, ariloxi, alquilsulfido, arilsulfido, alquifosido, arilfosfuro, u otro sustituyente aniónico; fluoruro; alcóxidos voluminosos, donde voluminoso significa grupos hidrocarbilo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>; --SR<sup>1</sup>, --NR<sup>2</sup>, y --PR<sup>3</sup>, donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, o R<sup>3</sup> es independientemente un hidrocarbilo sustituido o no sustituido como se define anteriormente; o un organometaloide sustituido con hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>.

30 En una realización preferida, en cualquiera de los NCA que comprenden un anión representado por la Fórmula 3 descrita anteriormente, el NCA también comprende un catión que comprende un ácido de Lewis reducible representado por la fórmula: (Ar<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), donde Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub> sustituido, preferiblemente el ácido de Lewis reducible representado por la fórmula: (Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), donde Ph es fenilo o fenilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, o un hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub> sustituido.

35 En una realización preferida, en cualquiera de los NCA que comprenden un anión representado por la Fórmula 3 descrita anteriormente, el NCA también comprende un catión representado por la fórmula, (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup>, en donde L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H) es un ácido de Bronsted; y d es 1, 2, o 3, preferiblemente (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup> es un ácido de Bronsted seleccionado de amonios, oxonios, fosfonios, sililios, y mezclas de los mismos.

Ejemplos adicionales de activadores útiles incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 7.297.653 y 7.799.879.

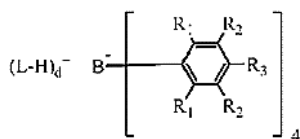
45 Otro activador útil en la presente memoria comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible, no coordinante, representado por la fórmula (4):



50 en donde OX<sup>e+</sup> es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e+; e es 1, 2, o 3; d es 1, 2 o 3; y A<sup>d-</sup> es un anión no coordinante que tiene la carga de d- (como se describió adicionalmente antes). Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag<sup>+</sup>, o Pb<sup>2+</sup>. Las realizaciones preferidas de A<sup>d-</sup> incluyen tetraquis(pentafluorofenil)borato.

En otra realización, los compuestos catalíticos de metalloceno descritos en la presente memoria pueden usarse con activadores Voluminosos. Un "activador Voluminoso", como se emplea en la presente memoria, se refiere a activadores aniónicos representados por la fórmula:





donde:

cada  $\text{R}_1$  es, independientemente, un haluro, preferiblemente un fluoruro;

5 cada  $\text{R}_2$  es, independientemente, un haluro, un grupo hidrocarbilo aromático sustituido  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{20}$  o un grupo siloxi de la fórmula  $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}_a$ , donde  $\text{R}_a$  es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$  (preferiblemente  $\text{R}_2$  es un fluoruro o un grupo fenilo perfluorado);

10 cada  $\text{R}_3$  es un haluro, grupo hidrocarbilo aromático sustituido  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{20}$  o un grupo siloxi de la fórmula  $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}_a$ , donde  $\text{R}_a$  es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$  (preferiblemente  $\text{R}_3$  es un fluoruro o un grupo hidrocarbilo aromático perfluorado  $\text{C}_6$ ); en donde  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  pueden formar uno o más anillos sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados (preferiblemente  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  forman un anillo de fenilo perfluorado);

L es una base de Lewis neutra;  $(\text{L}\cdot\text{H})^+$  es un ácido de Bronsted; d es 1, 2, o 3;

en donde el anión tiene un peso molecular mayor que 1.020 g/mol; y

en donde al menos tres de los sustituyentes en el átomo B tienen cada uno un volumen molecular mayor que 250 Å<sup>3</sup> cúbicos, alternativamente mayor que 300 Å<sup>3</sup> cúbicos, o alternativamente mayor que 500 Å<sup>3</sup> cúbicos.

15 "Volumen molecular" se usa en la presente memoria como una aproximación del volumen estérico espacial de una molécula de activador en disolución. La comparación de sustituyentes con volúmenes moleculares diferentes permite considerar al sustituyente con el volumen molecular más pequeño "menos voluminoso" en comparación con el sustituyente con el volumen molecular más grande. De manera inversa, un sustituyente con un volumen molecular más grande puede considerarse "más voluminoso" que un sustituyente con un volumen molecular más pequeño.

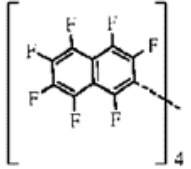
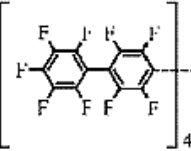
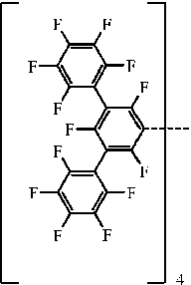
20 El volumen molecular puede calcularse como se reporta en "A Simple "Back of the Envelope" Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids", Journal of Chemical Education, Vol. 71, No. 11, noviembre de 1994, págs. 962-964. El volumen molecular (MV), en unidades de Å<sup>3</sup> cúbicos, se calcula usando la fórmula:  $MV = 8,3V_s$ , donde  $V_s$  es el volumen escalado.  $V_s$  es la suma de los volúmenes relativos de los átomos constituyentes, y se calcula a partir de la fórmula molecular del sustituyente usando la siguiente tabla de volúmenes relativos. Para anillos condensados, el  $V_s$  disminuye en 7,5% por anillo condensado.

25

| Elemento                               | Volumen relativo |
|--|------------------|
| H                                      | 1                |
| 1 <sup>er</sup> periodo corto, Li a F  | 2                |
| 2 <sup>o</sup> periodo corto, Na a Cl  | 4                |
| 1 <sup>er</sup> periodo largo, K a Br  | 5                |
| 2 <sup>o</sup> periodo largo, Rb a I   | 7,5              |
| 3 <sup>er</sup> periodo largo, Cs a Bi | 9                |

En la tabla a continuación se muestran sustituyentes voluminosos ilustrativos de activadores adecuados en la presente memoria y sus respectivos volúmenes escalados y volúmenes moleculares. Los enlaces discontinuos indican unión a boro, como en la fórmula general anterior.

30

| Activador   | Estructura de sustituyentes de boro  | Fórmula molecular de cada sustituyente | MV por sust. (Å <sup>3</sup> ) | MV total (Å <sup>3</sup> ) |
|---|--|--|--------------------------------|----------------------------|
| Tetraquis(perfluoronaftil)borato de dimetilalanilinio   |   | C <sub>10</sub> F <sub>7</sub>         | 261                            | 1.044                      |
| Tetraquis(perfluorobifenil)borato de dimetilalanilinio  |   | C <sub>12</sub> F <sub>9</sub>         | 349                            | 1.396                      |
| [4-tButil-PhNMe <sub>2</sub> H] [(C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> B] |  | C <sub>18</sub> F <sub>13</sub>        | 515                            | 2.060                      |

Los activadores voluminosos ilustrativos útiles en los sistemas catalíticos de la presente memoria incluyen:

5 tetraquis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilalanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilalanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilalanilinio), tetraquis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio,

10 tetraquis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilalanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilalanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilalanilinio), tetraquis(perfluorobifenil)borato de tropilio,

15 tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), [4-t-butil-PhNMe<sub>2</sub>H] [(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>B], y los tipos descritos en la patente de EE.UU. N° 7.297.653.

Son ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que pueden usarse como activador en los procedimientos de esta invención:

20 tetrafenilborato de trimetilamonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio, tetrafenilborato de N,N-dimetilalanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilalanilinio, tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilalanilinio), tetrafenilborato de tropilio, tetrafenilborato de trifenilfosfonio, tetrafenilborato de trietilsililio, tetrafenilborato de benceno(diazonio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,

25 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilalanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilalanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilalanilinio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio,

30 tetraquis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluoro-fenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilalanilinio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilalanilinio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilalanilinio), tetraquis-(2,3,4,6-

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

Los activadores preferidos incluyen tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio,  $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ ,  $[\text{Me}_3\text{NH}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ ; 1-(4-(tris(pentafluorofenil)borato)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)pirrolidinio; y tetraquis(pentafluorofenil)borato, 4-(tris(pentafluorofenil)borato)-2,3,5,6-tetrafluoropiridina.

En una realización preferida, el activador comprende un triarilcarbonio (tales como tetrafenilborato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio).

En otra realización, el activador comprende uno o más de tetraquis(pentafluorofenil)borato de trialquilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trialquilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trialquilamonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trialquilamonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trialquilamonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dialquil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, (donde alquilo es metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, o t-butilo).

En una realización particularmente preferida, el activador usado en combinación con cualquier compuesto(s) catalítico(s) descrito(s) en la presente memoria es tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio.

En una realización preferida, cualquiera de los activadores descritos en la presente memoria puede mezclarse entre sí antes o después de la combinación con el compuesto catalítico, preferiblemente antes de ser mezclado con el compuesto catalítico.

En algunas realizaciones pueden usarse dos activadores NCA en la polimerización, y la relación molar del primer activador NCA al segundo activador NCA puede ser cualquier relación. En algunas realizaciones, la relación molar del primer activador NCA al segundo activador NCA es 0,01:1 a 10.000:1, preferiblemente 0,1:1 a 1.000:1, preferiblemente 1:1 a 100:1.

Además, la relación de activador a catalizador típica, p.ej., la relación de todos los activadores NCA a catalizador es una relación molar 1:1. Intervalos preferidos alternativos incluyen de 0,1:1 a 100:1, alternativamente de 0,5:1 a 200:1, alternativamente de 1:1 a 500:1 alternativamente de 1:1 a 1.000:1. Un intervalo particularmente útil es de 0,5:1 a 10:1, preferiblemente 1:1 a 5:1.

Está también dentro del alcance de esta invención que los compuestos catalíticos pueden combinarse con

combinaciones de alumoxanos y NCAs (véase por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.153.157, la patente de EE.UU. 5.453.410, la patente europea EP 0 573 120 B1, la solicitud de patente internacional WO 94/07928, y la solicitud de patente internacional WO 95/14044, que discuten el uso de un alumoxano en combinación con un activador ionizante).

5 Depuradores o co-activadores opcionales

Además de los compuestos activadores, pueden usarse depuradores o co-activadores. Los compuestos de alquilo de aluminio o de organoaluminio que pueden utilizarse como depuradores o co-activadores incluyen, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y similares. Pueden usarse otras especies oxofílicas tales como dietilcinc.

10 Materiales de soporte opcionales

En realizaciones de la presente memoria, el sistema catalítico puede comprender un material de soporte inerte. Preferiblemente el material de soporte es un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, y óxidos inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen zeolitas, arcillas, organoarcillas, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

15 Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en una forma finamente dividida. Los materiales de óxidos inorgánicos adecuados para el uso en sistemas catalíticos de metaloceno de la presente memoria incluyen óxidos de metales de los Grupos 2, 4, 13 y 14, tales como sílice, alúmina, y mezclas de las mismas. Otros óxidos inorgánicos que pueden emplearse en solitario o bien en combinación con la sílice o la alúmina son magnesia, titania, circonia y similares. Pueden emplearse, sin embargo, otros materiales de soporte adecuados, por ejemplo, poliolefinas funcionalizadas finamente divididas, tales como polietileno finamente dividido. Soportes particularmente  
20 útiles incluyen magnesia, titania, circonia, montmorillonita, filosilicato, zeolitas, talco, arcillas y similares. También, pueden usarse combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares. Los materiales de soporte preferidos incluyen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , y combinaciones de los mismos, más preferiblemente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

25 Se prefiere que el material de soporte, lo más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga un área de superficie en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0  $\text{cm}^3/\text{g}$  y tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . Más preferiblemente, el área de superficie del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , volumen de poro de aproximadamente  
30 0,5 a aproximadamente 3,5  $\text{cm}^3/\text{g}$  y tamaño de partícula medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente el área de superficie del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0  $\text{cm}^3/\text{g}$  y el tamaño de partícula medio es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . El tamaño de poro medio del material de soporte útil en la invención está en el intervalo de 10 a 1.000 Å, preferiblemente 50 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferiblemente 75 a aproximadamente 350 Å. En algunas realizaciones, el material de soporte es una sílice amarga de alta área de superficie (área de superficie=300  $\text{m}^2/\text{gm}$ ; volumen de poro de 1,65  $\text{cm}^3/\text{gm}$ ). Las sílices preferidas son comercializadas bajo los nombres comerciales de DAVISON 952 o DAVISON 955 por la Davison Chemical Division de W.R. Grace and Company. En otras realizaciones se usa DAVISON 948.

40 El material de soporte debe estar seco, esto es, exento de agua absorbida. El secado del material de soporte debe ser efectuado por calentamiento o calcinación a aproximadamente 100°C a aproximadamente 1.000°C, preferiblemente al menos aproximadamente 600°C. Cuando el material de soporte es sílice, se calienta hasta al menos 200°C, preferiblemente aproximadamente 200°C a aproximadamente 850°C, y lo más preferiblemente a aproximadamente 600°C; y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas, de aproximadamente 12 horas a aproximadamente 72 horas, o de aproximadamente 24 horas a aproximadamente 60  
45 horas. El material de soporte calcinado debe tener al menos algunos grupos hidroxilo (OH) reactivos para producir los sistemas catalíticos soportados de esta invención. El material de soporte calcinado se pone en contacto después con al menos un catalizador de polimerización que comprende al menos un compuesto de metaloceno y un activador.

50 El material de soporte, que tiene grupos superficiales reactivos, típicamente grupos hidroxilo, se suspende en un disolvente no polar y la suspensión resultante se pone en contacto con una disolución de un compuesto de metaloceno y un activador. En algunas realizaciones, la suspensión del material de soporte se pone en contacto primero con el activador durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 16 horas, o de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 8 horas. La disolución del compuesto de metaloceno se pone en contacto después con el soporte/activador aislado. En algunas realizaciones, el sistema catalítico soportado se genera in situ. En una realización alternativa, la suspensión del material de soporte se pone en contacto primero con el compuesto catalítico durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 16 horas, o de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 8  
55 horas. La suspensión del compuesto de metaloceno soportado se pone en contacto después con la disolución del

activador.

La mezcla del metaloceno, activador y soporte se calienta hasta aproximadamente 0°C a aproximadamente 70°C, preferiblemente hasta aproximadamente 23°C a aproximadamente 60°C, preferiblemente a temperatura ambiente. Los tiempos de contacto varían típicamente de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 16 horas, o de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 8 horas.

Los disolventes no polares adecuados son materiales en los que todos los reaccionantes usados en la presente memoria, es decir, el activador, y el compuesto de metaloceno, son al menos parcialmente solubles, y que son líquidos a las temperaturas de reacción. Los disolventes no polares preferidos son alcanos, tales como isopentano, hexano, n-heptano, octano, nonano y decano, aunque pueden emplearse también diversos otros materiales, que incluyen cicloalcanos, tales como ciclohexano, aromáticos, tales como benceno, tolueno y etilbenceno.

Procedimientos de polimerización

En realizaciones de la presente memoria, la invención se refiere a procedimientos de polimerización donde un monómero (tal como etileno), y opcionalmente un comonómero, se ponen en contacto con un sistema catalítico que comprende un activador y al menos un compuesto de metaloceno, como se describió anteriormente. El compuesto catalítico y el activador pueden combinarse en cualquier orden, y se combinan típicamente antes de ponerlos en contacto con el monómero.

Los monómeros útiles en la presente memoria incluyen alfa-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> sustituidas o no sustituidas, preferiblemente alfa-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, preferiblemente alfa-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno e isómeros de los mismos. En una realización preferida, el monómero comprende etileno y comonómeros opcionales que comprenden una o más olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>40</sub>, preferiblemente olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, o preferiblemente olefinas C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>. Los monómeros de olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>40</sub> pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Las olefinas cíclicas C<sub>3</sub> a C<sub>40</sub> pueden ser tensionadas o no tensionadas, monocíclicas o policíclicas, y pueden incluir opcionalmente heteroátomos y/o uno o más grupos funcionales.

En otra realización preferida, el monómero comprende propileno y un comonómero opcional que comprende uno o más de etileno u olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub>, preferiblemente olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, o preferiblemente olefinas C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>. Los monómeros de olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub> pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Las olefinas cíclicas C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub> pueden ser tensionadas o no tensionadas, monocíclicas o policíclicas, y pueden incluir opcionalmente heteroátomos y/o uno o más grupos funcionales. En una realización particularmente preferida de la invención, el monómero es propileno y no está presente ningún comonómero.

En otra realización preferida, el monómero comprende 1-buteno, o 1-penteno, o 1-hexeno, o 1-hepteno, o 1-octeno, o 1-noneno, o 1-deceno, o 1-undeceno, o 1-dodeceno, y la polimerización es una homopolimerización. Opcionalmente, pueden añadirse pequeñas cantidades de etileno.

Los monómeros de olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> y comonómeros opcionales ilustrativos incluyen etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, norborneno, norbornadieno, dicyclopentadieno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclooctadieno, ciclododeceno, 7-oxanorborneno, 7-oxanorbornadieno, derivados sustituidos de los mismos, e isómeros de los mismos, preferiblemente hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, cicloocteno, 1,5-ciclooctadieno, 1-hidroxi-4-cicloocteno, 1-acetoxi-4-cicloocteno, 5-metilciclopenteno, ciclopenteno, dicyclopentadieno, norborneno, norbornadieno, y sus respectivos homólogos y derivados, preferiblemente norborneno, norbornadieno y dicyclopentadieno.

En una realización preferida están presentes uno o más dienos en el polímero producido en la presente memoria en hasta 10% en peso, preferiblemente en 0,00001 a 1,0% en peso, preferiblemente 0,002 a 0,5% en peso, incluso más preferiblemente 0,003 a 0,2% en peso, en base al peso total de la composición. En algunas realizaciones se añaden 500 ppm o menos de dieno a la polimerización, preferiblemente 400 ppm o menos, preferiblemente 300 ppm o menos. En otras realizaciones se añaden al menos 50 ppm de dieno a la polimerización, o 100 ppm o más, o 150 ppm o más.

Los monómeros de diolefina preferidos útiles en esta invención incluyen cualquier estructura hidrocarbonada, preferiblemente C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub>, que tenga al menos dos enlaces insaturados, en donde al menos dos de los enlaces insaturados son incorporados fácilmente en un polímero por un(os) catalizador(es) estereoespecífico(s) o bien no estereoespecífico(s). Se prefiere además que los monómeros de diolefinas se seleccionen de monómeros de alfa, omega-dieno (es decir, monómeros de di-vinilo). Más preferiblemente, los monómeros de diolefinas son monómeros de di-vinilo lineales, lo más preferiblemente los que contienen de 4 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos preferidos incluyen butadieno, pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno, dienos particularmente preferidos incluyen 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-

tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, y polibutadienos de bajo peso molecular ( $M_w$  menor que 1.000 g/mol). Los dienos cíclicos preferidos incluyen ciclopentadieno, vinilnorborno, norbornadieno, etilidennorborno, divinilbenceno, dicitopentadieno o diolefinas que contienen anillos superiores con o sin sustituyentes en diversas posiciones del anillo.

- 5 En algunas realizaciones, donde el buteno es el comonómero, la fuente de buteno puede ser una corriente de buteno mixta que comprende diversos isómeros de buteno. Se espera que los monómeros de 1-buteno sean consumidos preferentemente por el proceso de polimerización. El uso de tales corrientes de buteno mixtas proporcionara un beneficio económico, ya que estas corrientes mixtas son a menudo corrientes de desecho de procedimientos de refinación, por ejemplo, corrientes de refinatos  $C_4$ , y por lo tanto pueden ser sustancialmente  
10 menos caras que el 1-buteno puro.

Preferiblemente el (los) comonómero(s) están presentes en el copolímero en menos que 50% en moles, preferiblemente de 0,5 a 45% en moles, preferiblemente de 1 a 30% en moles, preferiblemente de 3 a 25% en moles, preferiblemente de 5 a 20% en moles, preferiblemente de 7 a 15% en moles, estando el resto del copolímero constituido por el monómero principal (tal como etileno o propileno).

- 15 Los procedimientos de polimerización de esta invención pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Puede usarse cualquier procedimiento de polimerización en suspensión, homogéneo, en masa, en disolución, en suspensión o en fase gaseosa conocido en la técnica. Tales procedimientos pueden ejecutarse en un modo discontinuo, semidiscontinuo o continuo. Se prefieren procedimientos de polimerización homogéneos y procedimientos en suspensión. (Un procedimiento de polimerización homogéneo se define que es un procedimiento  
20 donde al menos 90% en peso del producto es soluble en los medios de reacción). Se prefiere particularmente un procedimiento homogéneo en masa. (Un procedimiento en masa se define que es un procedimiento donde la concentración de monómero en todas las alimentaciones al reactor es 70% en volumen o más). Alternativamente, no está presente ni se añade disolvente o diluyente en el medio de reacción, (excepto por las pequeñas cantidades usadas como portador para el sistema catalítico u otros aditivos, o las cantidades encontradas típicamente con el monómero; p.ej., propano en el propileno). En otra realización, el procedimiento es un procedimiento en suspensión. Como se emplea en la presente memoria, la expresión "procedimiento de polimerización en suspensión" significa un procedimiento de polimerización donde se emplea un catalizador soportado y los monómeros son polimerizados en las partículas del catalizador soportado. Al menos 95% en peso de los productos poliméricos derivados del catalizador soportado están en forma granular como partículas sólidas (no disueltas en el diluyente).

- 30 Los diluyentes/disolventes adecuados para la polimerización incluyen líquidos inertes, no coordinantes. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos, tales como los que pueden encontrarse en el mercado (Isopar™); hidrocarburos perhalogenados, tales como alcanos  $C_{4-10}$  perfluorados,  
35 clorobenceno, y compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, mesitileno y xileno. Los disolventes adecuados también incluyen olefinas líquidas que pueden actuar como monómeros o comonómeros, que incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, y mezclas de los mismos. En una realización preferida, se usan disolventes hidrocarbonados alifáticos como disolvente, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano,  
40 heptano, octano, dodecano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos. En otra realización, el disolvente no es aromático, preferiblemente los aromáticos están presentes en el disolvente en menos que 1% en peso, preferiblemente menos que 0,5% en peso, preferiblemente menos que 0% en peso en base al peso de los disolventes.

- 45 En una realización preferida, la concentración de alimentación de los monómeros y comonómeros para la polimerización es 60% en volumen de disolvente o menos, preferiblemente 40% en volumen o menos, o preferiblemente 20% en volumen o menos, en base al volumen total de la corriente de alimentación. Preferiblemente la polimerización se ejecuta en un procedimiento en masa.

- Las polimerizaciones preferidas pueden ejecutarse a cualquier temperatura y/o presión adecuadas para obtener los polímeros deseados. Las temperaturas y/o presiones típicas incluyen una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 300°C, preferiblemente aproximadamente 20°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente aproximadamente 35°C a aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C, preferiblemente de aproximadamente 45°C a aproximadamente 80°C; y a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,35 MPa a aproximadamente 20 MPa, preferiblemente de  
55 aproximadamente 0,45 MPa a aproximadamente 16 MPa, o preferiblemente de aproximadamente 0,5 MPa a aproximadamente 12 MPa.

En una polimerización típica, el tiempo de ejecución de la reacción es hasta 300 minutos, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 a 250 minutos, o preferiblemente de aproximadamente 10 a 120 minutos.

En algunas realizaciones está presente hidrógeno en el reactor de polimerización a una presión parcial de 0,007 a

345 kPa (0,001 a 50 psig), preferiblemente de 0,07 a 172 kPa (0,01 a 25 psig), más preferiblemente 0,7 a 70 kPa (0,1 a 10 psig).

5 En una realización alternativa, la actividad del catalizador es al menos 50 g/mmol/hora, preferiblemente 500 o más g/mmol/hora, preferiblemente 5.000 o más g/mmol/h, preferiblemente 50.000 o más g/mmol/h, preferiblemente 100.000 o más g/mmol/h. En una realización alternativa, la conversión del monómero de olefina es al menos 10%, en base al rendimiento del polímero y el peso del monómero que entra en la zona de reacción, preferiblemente 20% o más, preferiblemente 30% o más, preferiblemente 50% o más, preferiblemente 80% o más.

10 En una realización de la invención, se usa poco o ningún alumoxano en el procedimiento para producir los polímeros. Preferiblemente, el alumoxano está presente en cero % en moles, alternativamente el alumoxano está presente en una relación molar de aluminio a metal de transición 500:1 o menos, preferiblemente 300:1 o menos, preferiblemente 100:1 o menos.

En una realización de la invención, se usa poco o ningún depurador en el procedimiento para producir el polímero. – El depurador puede estar presente en una relación molar de metal depurador a metal de transición menor que 100:1, preferiblemente menos que 50:1, preferiblemente menos que 20:1, preferiblemente menos que 10:1.

15 En una realización preferida, la polimerización: 1) se realiza a temperaturas de 0 a 300°C (preferiblemente 25 a 150°C, preferiblemente 40 a 120°C, preferiblemente 45 a 80°C); 2) se realiza a una presión de la presión atmosférica a 20 MPa (preferiblemente 0,35 a 16 MPa, preferiblemente de 0,45 a 12 MPa, preferiblemente de 0,5 a 10 MPa); 3) se realiza en un disolvente hidrocarbonado alifático (tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos; preferiblemente donde los aromáticos están presentes preferiblemente en el disolvente en menos que 1% en peso, preferiblemente menos que 0,5% en peso, preferiblemente en 0% en peso en base al peso de los disolventes) o disolventes aromáticos tales como tolueno, benceno o xilenos; 4) en donde el sistema catalítico usado en la polimerización comprende menos que 0,5% en moles, preferiblemente 0% en moles de alumoxano, alternativamente el alumoxano está presente en una relación molar de aluminio a metal de transición 500:1 o menos, preferiblemente 300:1 o menos, preferiblemente 100:1 o menos, la polimerización ocurre preferiblemente en una zona de reacción; 6) la productividad del compuesto catalítico es al menos 80.000 g/mmol/h (preferiblemente al menos 150.000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 200.000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 250.000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 300.000 g/mmol/h); 7) opcionalmente los depuradores (tales como compuestos de trialkilaluminio) están ausentes (p.ej. presentes en cero % en moles, alternativamente el depurador está presente en una relación molar de metal del depurador al metal de transición menor que 100:1, preferiblemente menos que 50:1, preferiblemente menos que 20:1, preferiblemente menos que 10:1); y 8) opcionalmente está presente hidrógeno en el reactor de polimerización a una presión parcial de 0,007 a 345 kPa (0,001 a 50 psig) (preferiblemente de 0,07 a 172 kPa (0,01 a 25 psig), más preferiblemente 0,7 a 70 kPa (0,1 a 10 psig)). En una realización preferida, el sistema catalítico usado en la polimerización comprende no más que un compuesto catalítico. Una "zona de reacción", denominada también "zona de polimerización", es un recipiente donde tiene lugar la polimerización, por ejemplo un reactor discontinuo. Cuando se usan reactores múltiples en una configuración en serie o bien en paralelo, cada reactor se considera como una zona de polimerización independiente. Para una polimerización multietapa tanto en un reactor discontinuo como un reactor continuo, cada etapa de polimerización se considera como una zona de polimerización independiente. En una realización preferida, la polimerización ocurre en una zona de reacción. La temperatura ambiente es 23°C a menos que se indique otra cosa.

También pueden usarse otros aditivos en la polimerización, como se desee, tales como uno o más depuradores, promotores, modificadores, agentes de transferencia de cadenas (tales como dietilcinc), agentes reductores, agentes oxidantes, hidrógeno, alquilos de aluminio o silanos.

45 En una realización preferida de la invención, se usan temperaturas de reactor más altas, tales como 70 a 150°C y activadores Voluminosos, tales como tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio.

En una realización preferida de la invención, la polimerización ocurre en un estado supercrítico o de superdisolución.

50 Las expresiones "fluido denso", "temperatura de transición de fase sólida-fluida", "transición de fase", "presión de transición de fase sólida-fluida", "presión de transición de fase fluida-fluida", "temperatura de transición de fase fluida-fluida", "punto de nube", "presión de punto de nube", "temperatura de punto de nube", "estado supercrítico", "temperatura crítica (Tc)", "presión crítica (Pc)", "polimerización supercrítica", "polimerización homogénea", "sistema de polimerización homogénea" se definen en la patente de EE.UU. 7.812.104, que se incorpora por referencia en la presente memoria.

55 Una polimerización supercrítica significa un procedimiento de polimerización en el que el sistema de polimerización está en un estado supercrítico denso (es decir, su densidad es 300 kg/m<sup>3</sup> o superior).

Una polimerización en superdisolución o sistema de polimerización en superdisolución es uno donde la polimerización ocurre a una temperatura de 65°C a 150°C y una presión de entre 1,72 y 34,5 MPa (250 y 5.000 psi), preferiblemente la polimerización en superdisolución polimeriza un monómero C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> (preferiblemente propileno), y

tiene: 1) 0 a 20% en peso de uno o más comonómeros (en base al peso de todos los monómeros y comonómeros presentes en la alimentación) seleccionados del grupo que consiste en etileno y olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, 2) de 20 a 65% en peso de diluyente o disolvente, en base al peso total de las alimentaciones al reactor de polimerización, 3) 0 a 5% en peso de depurador, en base al peso total de las alimentaciones al reactor de polimerización, 4) los monómeros de olefinas y cualesquiera comonómeros están presentes en el sistema de polimerización en 15% en peso o más, 5) la temperatura de polimerización está por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización y por encima de una presión mayor que 1 MPa por debajo de la presión del punto de nube del sistema de polimerización, a condición sin embargo de que la polimerización ocurra: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización, o (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.

En una realización preferida de la invención, el procedimiento de polimerización se realiza en condiciones homogéneas (tales como disolución, superdisolución o supercríticas) que incluyen preferiblemente una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de 65°C a 195°C, preferiblemente de 90°C a 190°C, preferiblemente de mayor que 100°C a aproximadamente 180°C, tal como 105°C a 170°C, preferiblemente de aproximadamente 110°C a aproximadamente 160°C. El procedimiento puede realizarse a una presión en exceso de 1,7 MPa, especialmente en condiciones de superdisolución que incluyen una presión de entre 1,7 MPa y 30 MPa, o especialmente en condiciones supercríticas que incluyen una presión de entre 15 MPa y 1.500 MPa, especialmente cuando la composición del monómero comprende propileno o una mezcla de propileno con al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>. En una realización preferida el monómero es propileno y el propileno está presente en 15% en peso o más en el sistema de polimerización, preferiblemente en 20% en peso o más, preferiblemente en 30% en peso o más, preferiblemente en 40% en peso o más, preferiblemente en 50% en peso o más, preferiblemente en 60% en peso o más, preferiblemente en 70% en peso o más, preferiblemente en 80% en peso o más. En una realización alternativa, el monómero y cualquier comonómero presente están presentes en 15% en peso o más en el sistema de polimerización, preferiblemente en 20% en peso o más, preferiblemente en 30% en peso o más, preferiblemente en 40% en peso o más, preferiblemente en 50% en peso o más, preferiblemente en 60% en peso o más, preferiblemente en 70% en peso o más, preferiblemente en 80% en peso o más.

En una realización preferida de la invención, el procedimiento de polimerización se realiza en condiciones de superdisolución que incluyen temperaturas de aproximadamente 65°C a aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente 75°C a aproximadamente 140°C, preferiblemente de aproximadamente 90°C a aproximadamente 140°C, más preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 140°C, y presiones de entre 1,72 MPa y 35 MPa, preferiblemente entre 5 y 30 MPa.

En otra realización particular de la invención, el procedimiento de polimerización se realiza en condiciones supercríticas (preferiblemente condiciones supercríticas homogéneas, p.ej. por encima del punto supercrítico y por encima del punto de nube) que incluyen temperaturas de aproximadamente 90°C a aproximadamente 200°C, y presiones de entre 15 MPa y 1.500 MPa, preferiblemente entre 20 MPa y 140 MPa.

Una realización particular de esta invención se refiere a un procedimiento para polimerizar propileno que comprende poner en contacto, a una temperatura de 60°C o más y una presión de entre 15 MPa (150 Bar, o aproximadamente 2.175 psi) a 1.500 MPa (15.000 Bar, o aproximadamente 217.557 psi), uno o más monómeros de olefina que tiene tres o más átomos de carbono, con: 1) el sistema catalítico, 2) opcionalmente uno o más comonómeros, 3) opcionalmente diluyente o disolvente, y 4) opcionalmente depurador, en donde: a) los monómeros de olefina y cualesquiera comonómeros están presentes en el sistema de polimerización en 40% en peso o más, b) el propileno está presente en 80% en peso o más en base al peso de todos los monómeros y comonómeros presentes en la alimentación, c) la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización y una presión no más baja que 2 MPa por debajo de la presión del punto de nube del sistema de polimerización.

Otra realización particular de esta invención se refiere a un procedimiento para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto propileno, a una temperatura de 65°C a 150°C y una presión de entre 1,72 y 34,5 MPa (250 y 5.000 psi), con: 1) el sistema catalítico, 2) 0 a 20% en peso de uno o más comonómeros (en base al peso de todos los monómeros y comonómeros presentes en la alimentación) seleccionados del grupo que consiste en etileno y olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, 3) de 20 a 65% en peso de diluyente o disolvente, en base al peso total de las alimentaciones al reactor de polimerización, y 4) 0 a 5% en peso de depurador, en base al peso total de las alimentaciones al reactor de polimerización, en donde: a) los monómeros de olefinas y cualesquiera comonómeros están presentes en el sistema de polimerización en 15% en peso o más, b) el propileno está presente en 80% en peso o más en base al peso de todos los monómeros y comonómeros presentes en la alimentación, c) la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización y por encima de una presión mayor que 1 MPa por debajo de la presión del punto de nube del sistema de polimerización, a condición sin embargo de que la polimerización ocurra: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización, o (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.

En otra realización, la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización y una presión no más baja que 10 MPa por debajo de la presión del punto de nube (CPP) del sistema de polimerización (preferiblemente no más baja que 8 MPa por debajo de la CPP,



preferiblemente no más baja que 6 MPa por debajo de la CPP, preferiblemente no más baja que 4 MPa por debajo de la CPP, preferiblemente no más baja que 2 MPa por debajo de la CPP). Preferiblemente, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por encima de la temperatura y presión de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización y preferiblemente por encima de la temperatura y presión de transición de fase fluida-fluida del sistema de polimerización.

En una realización alternativa, la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización y una presión mayor que 1 MPa por debajo de la presión del punto de nube (CPP) del sistema de polimerización (preferiblemente mayor que 0,5 MPa por debajo de la CPP, preferiblemente mayor que la CCP), y la polimerización ocurre: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización, o (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización, preferiblemente la polimerización ocurre a una presión y temperatura por debajo del punto crítico del sistema de polimerización, lo más preferiblemente la polimerización ocurre: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización, y (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.

Alternativamente, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por encima de la temperatura y presión de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización. Alternativamente, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por encima de la temperatura y presión de transición de fase fluida-fluida del sistema de polimerización. Alternativamente, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por debajo de la temperatura y presión de transición de fase fluida-fluida del sistema de polimerización.

En otra realización, el sistema de polimerización es preferiblemente un sistema de polimerización de fase única, homogéneo, preferiblemente un sistema de polimerización fluido denso homogéneo.

En otra realización, la temperatura de reacción está preferiblemente por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización. Preferiblemente, la temperatura está por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene el polímero a la presión del reactor o al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene el polímero a la presión del reactor, o al menos 10°C por encima del punto de transformación de fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene el polímero a la presión del reactor. En otra realización, la temperatura está por encima del punto de nube del medio de reacción fluido de fase única a la presión del reactor, o 2°C o más por encima del punto de nube del medio de reacción fluido a la presión del reactor. En aún otra realización, la temperatura está entre 60°C y 150°C, entre 60°C y 140°C, entre 70°C y 130°C, o entre 80°C y 130°C. En una realización, la temperatura está por encima de 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 95°C, 100°C, 105°C, o 110°C. En otra realización, la temperatura está por debajo de 150°C, 140°C, 130°C, o 120°C. En otra realización, la temperatura del punto de nube está por debajo de la temperatura supercrítica del sistema de polimerización o entre 70°C y 150°C.

En otra realización, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización, preferiblemente la polimerización ocurre a una temperatura al menos 5°C más alta (preferiblemente al menos 10°C más alta, preferiblemente al menos 20°C más alta) que la temperatura de transición de fase sólida-fluida y a una presión al menos 2 MPa más alta (preferiblemente al menos 5 MPa más alta, preferiblemente al menos 10 MPa más alta) que la presión del punto de nube del sistema de polimerización. En una realización preferida, la polimerización ocurre a una presión por encima de la presión de transición de fase fluida-fluida del sistema de polimerización (preferiblemente al menos 2 MPa más alta, preferiblemente al menos 5 MPa más alta, preferiblemente al menos 10 MPa más alta que la presión de transición de fase fluida-fluida). Alternativamente, la polimerización ocurre a una temperatura al menos 5°C más alta (preferiblemente al menos 10°C más alta, preferiblemente al menos 20°C más alta) que la temperatura de transición de fase sólida-fluida y a una presión más alta que, (preferiblemente al menos 2 MPa más alta, preferiblemente al menos 5 MPa más alta, preferiblemente al menos 10 MPa más alta) que la presión de transición de fase fluida-fluida del sistema de polimerización.

En otra realización, la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene el polímero a la presión del reactor, preferiblemente al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene el polímero a la presión del reactor, o preferiblemente al menos 10°C por encima del punto de transformación de fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene el polímero a la presión del reactor.

En otra realización útil, la polimerización ocurre a una temperatura por encima del punto de nube del medio de reacción fluido de fase única a la presión del reactor, más preferiblemente 2°C o más (preferiblemente 5°C o más, preferiblemente 10°C o más, preferiblemente 30°C o más) por encima del punto de nube del medio de reacción fluido a la presión del reactor. Alternativamente, en otra realización útil, la polimerización ocurre a una temperatura por encima del punto de nube del sistema de polimerización a la presión del reactor, más preferiblemente 2°C o más (preferiblemente 5°C o más, preferiblemente 10°C o más, preferiblemente 30°C o más) por encima del punto de nube del sistema de polimerización.

En otra realización, la temperatura del procedimiento de polimerización está por encima de la temperatura de

transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización fluido que contiene el polímero a la presión del reactor, o al menos 2°C por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización fluido que contiene el polímero a la presión del reactor, o al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida del sistema de polimerización fluido que contiene el polímero a la presión del reactor, o al menos 10°C por encima del punto de transformación de fase sólida-fluida del sistema de polimerización fluido que contiene el polímero a la presión del reactor. En otra realización, la temperatura del procedimiento de polimerización debe estar por encima del punto de nube del sistema de polimerización fluido de fase única a la presión del reactor, o 2°C o más por encima del punto de nube del sistema de polimerización fluido a la presión del reactor. En aún otra realización, la temperatura del procedimiento de polimerización está entre 50°C y 350°C, o entre 60°C y 250°C, o entre 70°C y 250°C, o entre 80°C y 250°C. Los límites de la temperatura de polimerización inferiores ilustrativos son 50°C, o 60°C, o 70°C, o 80°C, o 90°C, o 95°C, o 100°C, o 110°C, o 120°C. Los límites de la temperatura de polimerización superiores ilustrativos son 350°C, o 250°C, o 240°C, o 230°C, o 220°C, o 210°C, o 200°C.

#### Productos poliolefínicos

También se describen composiciones de materia producidas por los métodos descritos en la presente memoria.

15 En una realización preferida de la invención, el procedimiento descrito en la presente memoria produce homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno, tales como copolímeros de propileno-alfa-olefina (preferiblemente etileno y/o C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>) (tales como copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-hexeno o copolímeros de propileno-octeno) que tienen: una Mw/Mn mayor que 1 a 4 (preferiblemente mayor que 1 a 3).

20 En una realización preferida de la invención, el procedimiento descrito en la presente memoria produce homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno, tales como copolímeros de etileno-alfa-olefina (preferiblemente C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>) (tales como copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-hexeno o copolímeros de etileno-octeno) que tienen: una Mw/Mn mayor que 1 a 4 (preferiblemente mayor que 1 a 3).

25 En una realización preferida de la invención, el procedimiento descrito en la presente memoria produce homopolímeros de 1-deceno, 1-octeno, 1-hexeno o 1-buteno que tienen: una Mw/Mn mayor que 1 a 4 (preferiblemente mayor que 1 a 3).

En una realización preferida de la invención, el procedimiento descrito en la presente memoria produce polímeros u oligómeros que comprenden 1-dodeceno, 1-deceno, 1-octeno, 1-hexeno y/o 1-buteno, en donde los polímeros u oligómeros tienen una Mw/Mn mayor que 1 a 4 (preferiblemente mayor que 1 a 3).

30 De manera general, el procedimiento de esta invención produce polímeros olefínicos, preferiblemente homopolímeros y copolímeros de polietileno y polipropileno. En una realización preferida, los polímeros producidos en la presente memoria son homopolímeros de etileno o propileno, son copolímeros de etileno que tienen preferiblemente de 0 a 25% en moles (alternativamente de 0,5 a 20% en moles, alternativamente de 1 a 15% en moles, preferiblemente de 3 a 10% en moles) de uno o más comonómeros de olefina C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub> (preferiblemente alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente propileno, buteno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, preferiblemente propileno, buteno, hexeno, octeno), o son copolímeros de propileno que tienen preferiblemente de 0 a 25% en moles (alternativamente de 0,5 a 20% en moles, alternativamente de 1 a 15% en moles, preferiblemente de 3 a 10% en moles) de uno o más comonómeros de olefina C<sub>2</sub> o C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> (preferiblemente etileno o alfa-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente etileno, buteno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, preferiblemente etileno, buteno, hexeno, octeno).

40 En una realización preferida, el monómero es etileno y el comonómero es hexeno, preferiblemente de 1 a 30% en moles de hexeno, alternativamente 1 a 20% en moles, alternativamente 1 a 10% en moles.

En una realización preferida, el monómero es etileno y el comonómero es octeno, preferiblemente de 1 a 30% en moles de octeno, alternativamente 1 a 20% en moles, alternativamente 1 a 10% en moles.

45 En una realización preferida, el monómero es etileno y el comonómero es deceno, preferiblemente de 1 a 30% en moles de deceno, alternativamente 1 a 20% en moles, alternativamente 1 a 10% en moles.

50 En una realización preferida, el monómero es etileno y el comonómero es propileno, preferiblemente de 1 a 50% en moles de propileno, alternativamente 5 a 45% en moles, alternativamente, 5 a 40% en moles, alternativamente 10 a 40% en moles, alternativamente 10 a 30% en moles, alternativamente 20 a 40% en moles. En una realización preferida, el copolímero de etileno-propileno contiene mayor que 50% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 60% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 70% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 80% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 90% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 95% de insaturación de vinilo.

55 En una realización preferida, el monómero es propileno y el comonómero es etileno, preferiblemente de 1 a 50% en moles de etileno, alternativamente 1 a 40% en moles, alternativamente 1 a 20% en moles, alternativamente 1 a 10% en moles. En una realización preferida, el copolímero de propileno-etileno contiene mayor que 50% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 60% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 70% de

insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 80% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 90% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 95% de insaturación de vinilo.

5 En una realización preferida, el monómero es propileno y el comonómero es hexeno, preferiblemente de 0,1 a 50% en moles de hexeno, alternativamente 1 a 40% en moles, alternativamente 1 a 30% en moles, alternativamente 1 a 20% en moles, alternativamente 1 a 10% en moles, alternativamente 1 a 5% en moles. En una realización preferida, el copolímero de propileno-hexeno contiene mayor que 50% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 60% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 70% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 80% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 90% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 95% de insaturación de vinilo.

10 En una realización preferida, el monómero es propileno y el comonómero es octeno, preferiblemente de 0,1 a 50% en moles de octeno, alternativamente 1 a 40% en moles, alternativamente 1 a 30% en moles, alternativamente 1 a 20% en moles, alternativamente 1 a 10% en moles, alternativamente 1 a 5% en moles. En una realización preferida, el copolímero de propileno-octeno contiene mayor que 50% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 60% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 70% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 80% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 90% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 95% de insaturación de vinilo.

15 En una realización preferida, el monómero es propileno y el comonómero es deceno, preferiblemente de 0,1 a 50% en moles de deceno, alternativamente 1 a 40% en moles, alternativamente 1 a 30% en moles, alternativamente 1 a 20% en moles, alternativamente 1 a 10% en moles, alternativamente 1 a 5% en moles. En una realización preferida, el copolímero de propileno-deceno contiene mayor que 50% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 60% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 70% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 80% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 90% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 95% de insaturación de vinilo.

En una realización preferida, el monómero es propileno y no está presente comonómero.

25 En una realización preferida, el monómero es propileno y no está presente comonómero, y el polímero es isotáctico.

En una realización preferida, el homopolímero de propileno contiene mayor que 50% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 60% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 70% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 80% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 90% de insaturación de vinilo, alternativamente mayor que 95% de insaturación de vinilo.

30 Por regla general, los polímeros producidos en la presente memoria tienen un Mw de 3.000 a 3.000.000 g/mol (preferiblemente 5.000 a 2.000.000 g/mol, preferiblemente 10.000 a 1.000.000 g/mol, preferiblemente 15.000 a 175.000 g/mol, preferiblemente 15.000 a 100.000 g/mol, preferiblemente 15.000 a 75.000 g/mol, preferiblemente 15.000 a 50.000 g/mol), y/o una Mw/Mn mayor que 1 a 40 (alternativamente 1,2 a 20, alternativamente 1,3 a 10, alternativamente 1,4 a 5, 1,5 a 4, alternativamente 1,5 a 3).

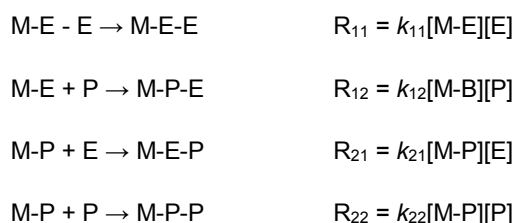
35 En una realización preferida el polímero producido en la presente memoria tiene una distribución de pesos moleculares (MWD=Mw/Mn) unimodal o multimodal, determinada por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Por "unimodal" se quiere decir que la traza GPC tiene un pico o punto de inflexión. Por "multimodal" se quiere decir que la traza GPC tiene al menos dos picos o puntos de inflexión. Un punto de inflexión es ese punto donde la segunda derivada de la curva cambia en signo (p.ej., de negativo a positivo o viceversa).

40 En una realización preferida los copolímeros producidos en la presente memoria tienen un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI) de 50% o más, preferiblemente 60% o más, preferiblemente 70% o más. El CDBI es una medida de la distribución de composición del monómero dentro de las cadenas del polímero, y se mide por el procedimiento descrito en la publicación PCT WO 93/03093, publicada el 18 de febrero de 1993, específicamente columnas 7 y 8, así como en Wild et al, J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982) y la  
45 patente de EE.UU. Nº 5.008.204, incluyendo que las fracciones que tienen un peso molecular medio ponderal (Mw) por debajo de 10.000 g/mol se ignoran cuando se determina el CDBI.

En una realización preferida de la invención, el polímero producido en la presente memoria es isotáctico, preferiblemente altamente isotáctico. Un polímero "isotáctico" tiene al menos 10% de pentadas isotácticas, un polímero "altamente isotáctico" tiene al menos 50% de pentadas isotácticas, y un polímero "sindiotáctico" tiene al  
50 menos 10% de pentadas sindiotácticas, según un análisis por <sup>13</sup>C-NMR. Preferiblemente los polímeros isotácticos tienen al menos 25% (preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 90%) de pentadas isotácticas. Una poliolefina es "atáctica" si tiene menos que 5% de pentadas isotácticas y menos que 5% de pentadas sindiotácticas.

55 En una realización de la invención, el polímero producido en la presente memoria tiene un índice de tacticidad de triadas mm de 75% o mayor (preferiblemente 80% o mayor, preferiblemente 85% o mayor, preferiblemente 90% o mayor, preferiblemente 95% o mayor, determinado por NMR de Carbono 13 como se describe más adelante).

- En una realización preferida de la invención, el polímero producido en la presente memoria es isotáctico, y contiene 2,1- o 1,3-regiodefectos (1,3-regiodefectos se llaman también a veces 3,1-regiodefectos, y el término regiodefecto se llama también regioerror). En algunas realizaciones de la invención, los regiodefectos se desean y son ventajosos, y en particular se desean 1,3-regiodefectos. Los polímeros isotácticos con niveles altos de regiodefectos tienen propiedades similares a copolímeros de propileno-etileno que contienen niveles bajos de etileno. En algunas realizaciones de la invención, el polímero producido en la presente memoria tiene 20 a 300 regiodefectos totales/10.000 unidades de propileno (definidos como la suma de inserciones 2,1-eritro y 2,1-treo, y 3,1-isomerizaciones medido por <sup>13</sup>C-NMR) (preferiblemente 30 a 200 regiodefectos totales/10.000 unidades de propileno, preferiblemente, 50 a 150 regiodefectos totales/10.000 unidades de propileno).
- En una realización preferida de la invención, el polímero producido en la presente memoria es un copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina, preferiblemente un copolímero de etileno-propileno, de etileno-buteno, de etileno-hexeno, de etileno-octeno o de etileno-deceno, y el copolímero es de bloques. Un copolímero de bloques es uno en el que el producto de las relaciones de reactividad ( $r_1 r_2$ ) es mayor que 1. Una copolimerización entre monómeros "E" y "P" en presencia del catalizador "M" puede representarse por los siguientes esquemas de reacción y ecuaciones de tasa donde  $R_{11}$  es la tasa de inserción de "E" después de "E",  $R_{12}$  es la tasa de inserción de "P" después de "E",  $R_{21}$  es la tasa de inserción de "E" después de "P",  $R_{22}$  es la tasa de inserción de "P" después de "P", y  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ , y  $k_{22}$  son las constantes de tasa correspondientes para cada uno. Los esquemas de reacción y ecuaciones de tasa se ilustran a continuación.



Las relaciones de reactividad  $r_1$  y  $r_2$  son:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$r_1 r_2 = \frac{k_{11} k_{22}}{k_{12} k_{21}}$$

El producto de  $r_1 \times r_2$  proporciona información sobre cómo se distribuyen los diferentes monómeros a lo largo de la cadena del polímero. A continuación, hay ilustraciones de copolímeros alternantes, aleatorios y de bloques y cómo se refiere el producto de  $r_1 \times r_2$  a cada uno:

|               |                             |                       |
|---------------|-----------------------------|-----------------------|
| $r_1 r_2 = 0$ | copolimerización alternante | EPEPEPEPEPEPEPEPEPEPE |
| $r_1 r_2 = 1$ | copolimerización aleatoria  | PPEPEPEPEPPPEEPPEEPEE |
| $r_1 r_2 > 1$ | copolimerización de bloques | PPPPEEEEEPPPEEEEEPP   |

## 25 Espectroscopía <sup>13</sup>C-NMR sobre poliolefinas

La microestructura del polipropileno se determina por espectroscopía <sup>13</sup>C-NMR, incluyendo la concentración de diadas ([m] y [r]), triadas ([mm] y [rr]), y pentadas ([mmmm] y [rrrr]) isotácticas y sindiotácticas. La designación "m" o "r" describe la estereoquímica de pares de grupos propileno contiguos, haciendo referencia "m" a meso y "r" a racémico. Las muestras se disuelven en  $d_2$ -1,1,2,2-tetracloroetano, y los espectros se registran a 125°C usando un espectrómetro NMR de 100 MHz (o superior). Los picos de resonancia del polímero se referencian a mmmm = 21,8 ppm. Los cálculos implicados en la caracterización de polímeros por NMR son descritos por F. A. Bovey en POLYMER CONFORMATION AND CONFIGURATION (Academic Press, New York 1969) y J. Randall in POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, <sup>13</sup>C-NMR METHOD (Academic Press, New York, 1977).

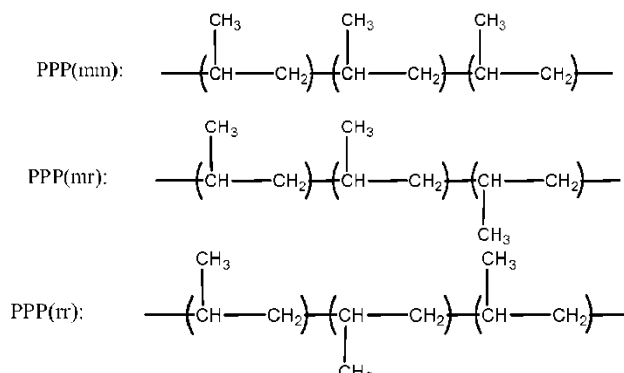
El "índice de tacticidad de propileno", expresado en la presente memoria como [m/r], se calcula como se define en H.N. Cheng, Macromolecules, 17, p. 1950 (1984). Cuando [m/r] es 0 a menos que 1,0, el polímero se describe generalmente como sindiotáctico, cuando [m/r] es 1,0 el polímero es atáctico, y cuando [m/r] es mayor que 1,0 el polímero se describe generalmente como isotáctico.

El "índice de tacticidad de triadas mm" de un polímero es una medida de la isotacticidad relativa de una secuencia de tres unidades de propileno adyacentes conectadas en una configuración cabeza a cola. Más específicamente, en la presente invención, el índice de tacticidad de triadas mm (denominado también "Fracción mm") de un

homopolímero o copolímero de polipropileno se expresa como la relación del número de unidades de tacticidad meso a todas las triadas de propileno en el copolímero:

$$\text{Fracción mm} = \frac{\text{PPP(mm)}}{\text{PPP(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPP(rr)}}$$

5 donde PPP(mm), PPP(mr) y PPP(rr) denotan áreas de pico derivadas de los grupos metilo de las segundas unidades en las configuraciones de triadas posibles para tres unidades de propileno cabeza a cola, mostradas a continuación en diagramas de proyección de Fischer:



10 El cálculo de la Fracción mm de un polímero de propileno se describe en la patente de EE.UU. 5.504.172 (homopolímero: columna 25, línea 49 a columna 27, línea 26; copolímero: columna 28, línea 38 a columna 29, línea 67). Para información adicional sobre cómo puede determinarse la tacticidad de triadas mm de un espectro de <sup>13</sup>C-NMR, véase 1) J. A. Ewen, CATALYTIC POLYMERIZATION OF OLEFINS: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUTURE ASPECTS OF OLEFIN POLYMERIZATION, T. Keii y K. Soga, Eds. (Elsevier, 1986), págs. 271-292; y 2) publicación de solicitud de patente de EE.UU. N° US2004/054086 (párrafos 15 [0043] a [0054]).

De manera similar, las diadas m y las diadas r pueden calcularse como sigue, donde mm, mr y rr se definen anteriormente.

$$m = mm + \frac{1}{2} mr$$

$$r = rr + \frac{1}{2} mr$$

20 Se usó <sup>13</sup>C NMR para determinar el contenido de monómero y la distribución de secuencias para los copolímeros de etileno-propileno usando el procedimiento del documento de J.C. Randall: Polymer Reviews, 1989, 29:2, 201-317. Todos los cálculos de % en moles de C<sub>3</sub>, número de ejecuciones, longitud media de secuencias, y distribuciones de diadas/triadas se calcularon por el método establecido en el documento anterior. Los cálculos para r<sub>1</sub>r<sub>2</sub> se basaron en la ecuación r<sub>1</sub>r<sub>2</sub> = 4\*[EE]\*[PP]/[EP]<sup>2</sup>; donde [EE], [EP], [PP] son las concentraciones molares de diadas; E es etileno, P es propileno. Para otros copolímeros de etileno, se usa una metodología similar. 25

30 En otra realización de la invención, los polímeros de propileno producidos en la presente memoria (preferiblemente un homopolipropileno) tienen regiodefectos (determinados por <sup>13</sup>C NMR), en base al monómero de propileno total. Tres tipos de defectos se define que son los regiodefectos: 2,1-eritro, 2,1-treo, y 3,1-isomerización. Las estructuras y asignaciones de pico para estos se dan en [L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, y F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100, págs. 1253-1345]. Cada uno de los regiodefectos dan lugar a múltiples picos en el espectro NMR de carbono, y todos estos se integran y promedian (hasta el punto en que sean resueltos de otros picos en el espectro), para mejorar la exactitud de la medida. Las compensaciones de los desplazamientos químicos de las resonancias resolvibles usadas en el análisis se tabulan a continuación. Las posiciones precisas de los picos pueden desplazarse en función de la elección del disolvente de NMR.

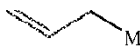
| Regiodefecto  | Intervalo de desplazamiento químico (ppm)      |
|---------------|--|
| 2,1-eritro    | 42,3, 38,6, 36,0, 35,9, 31,5, 30,6, 17,6, 17,2 |
| 2,1-treo      | 43,4, 38,9, 35,6, 34,7, 32,5, 31,2, 15,4, 15,0 |
| inserción 3,1 | 37,6, 30,9, 27,7                               |

35 La integral media para cada defecto se divide por la integral para una de las señales de propileno principales (CH<sub>3</sub>,

CH, CH<sub>2</sub>), y se multiplica por 10.000 para determinar la concentración de defectos por 10.000 monómeros.

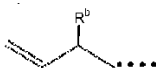
Los polímeros producidos en la presente memoria tienen típicamente al menos 50% de extremos de cadena de alilo o extremos de cadena de 3-alquilo (preferiblemente al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 98%, o al menos 99% de extremos de cadena de alilo y/o extremos de cadena de 3-alquilo).

- 5 Un extremo de cadena de alilo se representa por CH<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-, como se muestra en la fórmula:



donde M representa la cadena del polímero. "Grupo vinilo alílico", "extremo de cadena de alilo", "extremo de cadena de vinilo", "terminación de vinilo", "grupo vinilo alílico" y "terminado en vinilo" se usan de manera intercambiable en la siguiente descripción. El número de extremos de cadena de alilo, extremos de cadena de vinilideno, extremos de cadena de vinileno, y otros extremos de cadena insaturados se determina usando <sup>1</sup>H NMR a 120°C usando tetracloroetano deuterado como disolvente en un espectrómetro NMR de al menos 250 MHz, y en casos seleccionados, se confirman por <sup>13</sup>C NMR. Resconi ha reportado asignaciones de protón y carbono (tetracloroetano perdeuterado puro usado para los espectros de protón, mientras que se usó una mezcla 50:50 de tetracloroetano normal y perdeuterado para los espectros de carbono; todos los espectros se registraron a 100°C en un espectrómetro BRUKER que funcionó a 500 MHz para protón y 125 MHz para carbono) para oligómeros terminados en vinilo en J. American Chemical Soc., 114, 1992, págs. 1025-1032 que son útiles en la presente memoria. Los extremos de cadena de alilo se reportan como un porcentaje molar del número total de moles de grupos insaturados (esto es, la suma de extremos de cadena de alilo, extremos de cadena de vinilideno, extremos de cadena de vinileno, y similares).

- 20 Un extremo de cadena de 3-alquilo (donde el alquilo es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>38</sub>), denominado también "grupo terminal de vinilo de 3-alquilo" o "terminación de vinilo de 3-alquilo", se representa por la fórmula:



grupo terminal 3-alquilvinilo

- 25 donde "...." representa la cadena de poliolefina y R<sup>b</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>38</sub>, o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, y similares. La cantidad de extremos de cadena de 3-alquilo se determina usando <sup>13</sup>C NMR como se expone más adelante.

- 30 El Mn (<sup>1</sup>H NMR) se determina según el siguiente método NMR. Los datos de <sup>1</sup>H NMR se recogen a temperatura ambiente o bien 120°C (para los fines de las reivindicaciones, se usarán 120°C) en una sonda de 5 mm usando un espectrómetro Varian con una frecuencia de <sup>1</sup>H de 250 MHz, 400 MHz, o 500 MHz (para los fines de las reivindicaciones, se usa una frecuencia de protón de 500 MHz y la muestra de polímero se disuelve en 1,1,2,2-tetracloroetano-d<sub>2</sub> (TCE-d<sub>2</sub>) y se transfiere a un tubo NMR de vidrio de 5 mm). Los datos se registran usando una anchura de pulso máxima de 45°C, 5 segundos entre pulsos y promediando la señal de 120 transientes. Las señales espectrales se integran y el número de tipos de insaturación por 1.000 carbonos se calcula multiplicando los diferentes grupos por 1.000 y dividiendo el resultado por el número total de carbonos. El Mn se calcula dividiendo el número total de especies insaturadas en 14.000, y tiene unidades de g/mol. Las regiones de desplazamiento químico para los tipos de olefinas se define que están entre las siguientes regiones espectrales.

| Tipo de insaturación | Región (ppm) | Número de hidrógenos por estructura |
|----------------------|--------------|-------------------------------------|
| Vinilo               | 4,98-5,13    | 2                                   |
| Vinilideno (VYD)     | 4,69-4,88    | 2                                   |
| Vinileno             | 5,31-5,55    | 2                                   |
| Trisustituido        | 5,11-5,30    | 1                                   |

- 40 En una realización preferida de la invención, el polímero producido en la presente memoria es un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, o un copolímero de etileno y propileno, o un copolímero de etileno y una α-olefina C<sub>4</sub> o superior, o un copolímero de propileno y una α-olefina C<sub>4</sub> o superior en donde los copolímeros comprenden de 0,1 a 50% en moles de comonómero) y que tienen: 1) al menos 50% de extremos de cadena de alilo; y 2) un Mw de 5.000 g/mol o más.

En una realización preferida de la invención, el polímero producido en la presente memoria es un homopolímero o

copolímero de propileno (que comprende de 0,1 a 50% en moles de comonómero) que tiene: 1) al menos 50% de extremos de cadena de alilo; y 2) un Mw de 5.000 g/mol o más.

5 En una realización preferida de la invención, el polímero producido en la presente memoria tiene un índice ramificación ( $g'_{vis}$ ) de 0,95 o menos, preferiblemente 0,90 o menos, preferiblemente 0,85 o menos, preferiblemente 0,80 o menos, preferiblemente 0,75 o menos, preferiblemente 0,70 o menos, determinado por GPC, como se describe en la sección Ejemplos más adelante.

10 En una realización preferida de la invención, el polímero producido en la presente memoria (preferiblemente un polímero de etileno o un polímero de propileno) tiene un índice de ramificación ( $g'_{vis}$ ) de 0,95 o menos (preferiblemente 0,90 o menos, preferiblemente 0,85 o menos, preferiblemente 0,80 o menos, preferiblemente 0,75 o menos, preferiblemente 0,70 o menos, determinado por GPC), y tiene al menos 50% de extremos de cadena de alilo o extremos de cadena de 3-alquilo (preferiblemente al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 98%, o al menos 99% de extremos de cadena de alilo o extremos de cadena de 3-alquilo), que tiene preferiblemente un Mw de 5.000 a 1.000.000 g/mol, alternativamente de 20.000 a 1.000.000 g/mol, alternativamente 100.000 a 800.000 g/mol, alternativamente 200.000 a 600.000 g/mol, alternativamente de 300.000 a 550.000 g/mol, alternativamente de 330.000 g/mol a 500.000 g/mol.

15 En otra realización de la invención, el polímero producido en la presente memoria es un polímero de octeno, p.ej. que tiene al menos 50% en moles de octeno (preferiblemente al menos 60% en moles, al menos 70% en moles, al menos 80% en moles, al menos 90% en moles, al menos 95% en moles, al menos 98% en moles, o al menos 99% en moles de octeno). Los polímeros de poliocteno preferidos comprenden hasta 50% en moles de alfa-olefinas C6 a C20, preferiblemente hexano, deceno y dodeceno. Preferiblemente el poliocteno tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 5 cSt o más (ASTM D 445), un índice de viscosidad de 100 o más (ASTM D 2270), un punto de vertido de -20°C o menos (ASTM D 97), una gravedad específica menor que 0,86 (ASTM D 4052 (15,6/15,6°C)), y un punto de inflamación mayor que 200°C (ASTM D 92).

20 En otra realización de la invención, el polímero producido en la presente memoria es un polímero de deceno, p.ej. que tiene al menos 50% en moles de deceno (preferiblemente al menos 60% en moles, al menos 70% en moles, al menos 80% en moles, al menos 90% en moles, al menos 95% en moles, al menos 98% en moles, o al menos 99% en moles de deceno). Los polímeros de polideceno preferidos comprenden hasta 50% en moles de alfa-olefinas C8 a C20, preferiblemente octeno y dodeceno. Preferiblemente el polideceno tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 5 cSt o más (ASTM D 445), un índice de viscosidad de 100 o más (ASTM D 2270), un punto de vertido de -20°C o menos (ASTM D 97), una gravedad específica menor que 0,86 (ASTM D 4052 (15,6/15,6°C)), y un punto de inflamación mayor que 200°C (ASTM D 92).

25 Alternativamente, el polideceno tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 4 cSt o más (preferiblemente 6 cSt o más, preferiblemente 8 cSt o más, preferiblemente 10 cSt o más), un índice de viscosidad de 100 o más (preferiblemente 110 o más, preferiblemente 120 o más, preferiblemente 130 o más), un punto de vertido de -15°C o menos (preferiblemente -20°C o menos, preferiblemente -25°C o menos, preferiblemente -30°C o menos), un punto de inflamación de 200°C o más (preferiblemente 220°C o más, preferiblemente 240°C o más, preferiblemente 260°C o más), y una gravedad específica de 0,88 o menos (preferiblemente 0,87 o menos, preferiblemente 0,86 o menos).

30 Los polímeros preparados en la presente memoria pueden funcionalizarse haciendo reaccionar un grupo que contiene heteroátomos con el polímero con o sin un catalizador. Los ejemplos incluyen hidrosililación catalítica, ozonólisis, hidroformilación, o hidroaminación, sulfonación, halogenación, hidrohlogenación, hidroboraación, epoxidación, o reacciones de Diels-Alder con dienos polares, reacciones de Friedel-Crafts con aromáticos polares, maleación con activadores tales como generadores de radicales libres (p.ej. peróxidos). Los polímeros funcionalizados pueden usarse en aditivos del petróleo, como aditivos antiniebla o humectantes, promotores de la adhesión y muchas otras aplicaciones. Los usos preferidos incluyen aditivos para lubricantes y o combustibles. Los grupos que contienen heteroátomos preferidos incluyen aminas, aldehídos, alcoholes, ácidos, anhídridos, sulfonatos, particularmente ácido succínico, ácido maleico y anhídrido maleico.

35 Otros usos de los polímeros funcionalizados incluyen como plastificantes, tensioactivos para jabones, detergentes, suavizantes de telas, antiestáticos, etc. Los grupos que contienen heteroátomos preferidos incluyen aminas, aldehídos, alcoholes, ácidos, anhídridos, y sulfonatos, particularmente ácido succínico, ácido maleico y anhídrido maleico.

40 En algunas realizaciones los polímeros producidos en la presente memoria están funcionalizados como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.022.929; A. Toyota, T. Tsutsui, y N. Kashiwa, Polymer Bulletin 48, 213-219, 2002; y J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 7433-7434.

#### Mezclas

45 En otra realización, el polímero (preferiblemente el polietileno o polipropileno) producido en la presente memoria se combina con uno o más polímeros adicionales antes de formarse en una película, pieza moldeada u otro artículo. Otros polímeros útiles incluyen polietileno, polipropileno isotáctico, polipropileno altamente isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno, y/o buteno, y/o hexeno, polibuteno, etileno acetato de vinilo,

LDPE, LLDPE, HDPE, etileno acetato de vinilo, etileno acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico, poli(metacrilato de metilo) o cualesquiera otros polímeros polimerizables por un procedimiento de radicales libres a alta, poli(cloruro de vinilo), polibuteno-1, polibuteno isotáctico, resinas ABS, caucho de etileno-propileno (EPR), EPR vulcanizado, EPDM, copolímero de bloques, copolímeros de bloques estirénicos, poliamidas, policarbonatos, resinas PET, polietileno reticulado, copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), polímeros de monómeros aromáticos tales como poliestireno, poli-1 ésteres, poliacetal, poli(fluoruro de vinilideno), polietilenglicoles, y/o poliisobutileno.

En una realización preferida, el polímero (preferiblemente el polietileno o polipropileno) está presente en las mezclas anteriores en de 10 a 99% en peso, en base al peso de los polímeros en la mezcla, preferiblemente 20 a 95% en peso, incluso más preferiblemente al menos 30 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 40 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 50 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 60 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 70 a 90% en peso.

Las mezclas descritas anteriormente pueden producirse mezclando los polímeros de la invención con uno o más polímeros (descritos anteriormente), conectando reactores entre sí en serie para preparar mezclas de reactor o usando más que un catalizador en el mismo reactor para producir especies múltiples de polímero. Los polímeros pueden mezclarse entre sí antes de ser puestos en el extrusor, o pueden mezclarse en un extrusor.

Las mezclas pueden formarse usando equipos y métodos convencionales, tal como mezclando en seco los componentes individuales mezclando en estado fundido posteriormente en un mezclador, o mezclando los componentes entre sí directamente en un mezclador, tal como, por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender, o un extrusor de husillo simple o doble, que puede incluir un extrusor compenedor y un extrusor de brazo lateral usado directamente corriente debajo de un procedimiento de polimerización, que puede incluir mezclar polvos o gránulos de las resinas en la tolva del extrusor de película. Adicionalmente, pueden incluirse aditivos en la mezcla, en uno o más componentes de la mezcla, y/o en un producto formado a partir de la mezcla, tal como una película, como se desee. Tales aditivos son bien conocidos en la técnica, y pueden incluir, por ejemplo: cargas; antioxidantes (p.ej., fenólicos impedidos tales como IRGANOX™ 1010 o IRGANOX™ 1076, disponibles en Ciba-Geigy); fosfitos (p.ej., IRGAFOS™ 168, disponible en Ciba-Geigy); aditivos antiagarre; agentes de pegajosidad, tales como polibutenos, resinas de terpeno, resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, estearatos de metales alcalinos y de glicerol, y rosinas hidrogenadas; estabilizantes al UV; estabilizantes al calor; agentes antibloqueo; agentes de liberación; agentes antiestáticos; pigmentos; colorantes; tintes; ceras; sílice; cargas; talco; y similares.

### 30 Películas

Cualquiera de los polímeros anteriores, incluyendo mezclas de los mismos, puede usarse en diversas aplicaciones de uso final. Tales aplicaciones incluyen, por ejemplo, películas sopladas, extruidas y/o encogibles mono- o multicapa. Estas películas pueden formarse mediante cualquier número de técnicas de extrusión o coextrusión bien conocidas, tales como una técnica de procesamiento de película por burbuja soplada, en donde la composición puede extruirse en estado fundido a través de una boquilla anular y expandirse después para formar un fundido de orientación uniaxial o biaxial antes de ser enfriado para formar una película soplada, tubular, que puede cortarse axialmente y desplegarse después para formar una película plana. Las películas pueden ser posteriormente no orientadas, orientadas uniaxialmente, u orientadas biaxialmente hasta los mismos o diferentes grados. Una o más de las capas de la película pueden ser orientadas en las direcciones transversal y/o longitudinal hasta los mismos o diferentes grados. La orientación uniaxial puede llevarse a cabo usando métodos de estiramiento en caliente o estiramiento en frío típicos. La orientación biaxial puede llevarse a cabo usando equipos de armazón de tendedero o un procedimiento de doble burbuja, y puede ocurrir antes o después de que las capas individuales se reúnan. Por ejemplo, una capa de polietileno puede ser revestida o laminada por extrusión sobre una capa de polipropileno orientada, o el polietileno y polipropileno pueden ser coextruidos juntos hasta una película y orientados después. Asimismo, podría laminarse polipropileno orientado a polietileno orientado, o podría revestirse polietileno orientado sobre polipropileno y después opcionalmente la combinación podría orientarse incluso más. Por regla general las películas se orientan en la Dirección de la Máquina (MD) a una relación de hasta 15, preferiblemente entre 5 y 7, y en la Dirección Transversal (TD) a una relación de hasta 15, preferiblemente 7 a 9. Sin embargo, en otra realización la película se orienta hasta el mismo grado tanto en ambas direcciones MD y TD.

Las películas pueden variar en espesor dependiendo de la aplicación pretendida; sin embargo, películas de un espesor de 1 a 50  $\mu\text{m}$  son normalmente adecuadas. Las películas destinadas a envasado son normalmente de 10 a 50  $\mu\text{m}$  de espesor. El espesor de la capa de sellado es típicamente 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ . Puede haber una capa de sellado sobre tanto la superficie interior como la exterior de la película, o la capa de sellado puede estar presente sobre sólo la superficie interior o la exterior.

En otra realización, una o más capas pueden modificarse por tratamiento de corona, irradiación de haces de electrones, irradiación gamma, tratamiento de llama o microondas. En una realización preferida, una o ambas de las capas superficiales se modifica por tratamiento de corona.



## Productos moldeados

Los polímeros descritos en la presente memoria (preferiblemente polímeros de propileno) y mezclas de los mismos también pueden usarse para preparar productos moldeados en cualquier procedimiento de moldeo, que incluyen, pero no se limitan a, moldeo por inyección, moldeo por inyección asistido por gas, moldeo por soplado por extrusión, moldeo por soplado por inyección, moldeo por soplado con estiramiento por inyección, moldeo por compresión, moldeo rotacional, moldeo de espuma, termoformación, extrusión de láminas y extrusión de perfiles. Los procedimientos de moldeo son bien conocidos por los expertos habituales en la técnica.

Además, los polímeros descritos en la presente memoria (preferiblemente polímeros de propileno) pueden ser conformados hasta artículos de uso final deseables por cualquier medio adecuado conocido en la técnica. La termoformación, formación a vacío, moldeo por soplado, moldeo rotacional, moldeo en hueco, moldeo por transferencia, moldeo por apilamiento o contacto húmedo, moldeo por colado, moldeo por boquilla emparejada de formación en frío, moldeo por inyección, técnicas de pulverización, co-extrusión de perfiles, o combinaciones de los mismos son los métodos usados típicamente.

La termoformación es un procedimiento para formar al menos una lámina de plástico flexible hasta una forma deseada. Por regla general, se coloca una película extruída de la composición de esta invención (y cualesquiera otras capas o materiales) sobre un estante transportador para sostenerla durante el calentamiento. El estante transportados se dirige a la estufa, que precalienta la película antes de la formación. Una vez que la película es calentada, el estante transportador se dirige de vuelta a la herramienta de formación. Después la película se somete a vacío sobre la herramienta de formación para mantenerla en su lugar y se cierra la herramienta de formación. La herramienta permanece cerrada para enfriar la película y después se abre la herramienta. Después se retira el laminado conformado de la herramienta. La termoformación se lleva a cabo mediante vacío, presión de aire positiva, formación a vacío asistida por tapones, o combinaciones y variaciones de estos, una vez que la lámina de material alcanza las temperaturas de termoformación, típicamente de 140°C a 185°C o superiores. Se usa una etapa de burbuja preestirada, especialmente sobre piezas grandes, para mejorar la distribución del material.

El moldeo por soplado es otro medio de formación adecuado para el uso con las composiciones de esta invención, que incluye moldeo por soplado con inyección, moldeo por soplado multicapa, moldeo por soplado con extrusión, y moldeo por soplado con estiramiento, y es especialmente adecuado para objetos sustancialmente cerrados o huecos, tales como, por ejemplo, tanques de gas y otros contenedores de fluidos. El moldeo por soplado se describe en más detalle en, por ejemplo, CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, págs. 90-92 (Jacqueline I. Kroschwitz, ed., John Wiley & Sons 1990).

Asimismo, pueden fabricarse artículos moldeados inyectando polímero fundido en un molde que conforma y solidifica el polímero fundido hasta una geometría y espesor deseables de artículos moldeados. Pueden prepararse láminas extruyendo un perfil sustancialmente plano desde una boquilla, sobre un rodillo frío, o alternativamente por calandrado. Se considera generalmente que las láminas tienen un espesor de 10 miles a 100 miles (254  $\mu\text{m}$  a 2.540  $\mu\text{m}$ ), aunque cualquier lámina dada puede ser sustancialmente más espesa.

## No tejidos y fibras

Los polímeros producidos en la presente memoria pueden usarse también para preparar telas no tejidas y fibras en cualquier procedimiento de preparación de telas no tejidas y fibras, que incluyen, pero no se limitan a, soplado en estado fundido, hilado, apertura de película, y cardado de fibras cortadas. También puede usarse un procedimiento de filamentos continuos. Preferiblemente se usa un procedimiento de hilado. El procedimiento de hilado es bien conocido en la técnica. De manera general, implica la extrusión de fibras a través de una hilera. Después estas fibras se estiran usando aire de alta velocidad y se colocan en una correa sin fin. Después se usa generalmente un rodillo de calandra para calentar la lámina y unir las fibras unas a otras, aunque pueden usarse otras técnicas tales como unión sónica y unión adhesiva.

## Parte experimental

### Cromatografía de permeación en gel

M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub>, M<sub>z</sub>, número de átomos de carbono y g'<sub>vis</sub> se determinan usando un Cromatógrafo de Exclusión de Tamaños a Alta Temperatura (de Waters Corporation o bien de Polymer Laboratories), equipado con tres detectores en línea, un detector de índice de refracción diferencial (DRI), un detector de dispersión de luz (LS), y un viscosímetro. Se describen detalles experimentales, incluyendo la calibración de los detectores, en: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, y W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, 6812-6820, (2001) y las referencias en el mismo. Se usan tres columnas PLgel 10mm Mixed-B LS de Polymer Laboratories. El caudal nominal es 0,5 cm<sup>3</sup>/min, y el volumen de inyección nominal es 300  $\mu\text{L}$ . Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidos en una estufa mantenida a 145°C. El disolvente para el experimento se prepara disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de 1, 2, 4 triclorobenceno (TCB) de calidad reactivo de Aldrich. Después la mezcla de TCB se filtra a través de un prefiltro de vidrio de 0,7  $\mu\text{m}$  y posteriormente a través de un filtro de Teflón de 0,1  $\mu\text{m}$ . Después el TCB se desgasifica con un desgasificador en línea antes de entrar en el Cromatógrafo de Exclusión de Tamaños. Las disoluciones de polímero se preparan

poniendo polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, calentando después la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se miden gravimétricamente. Las densidades del TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 145°C. La concentración de inyección es de 0,75 a 2,0 mg/ml, usándose concentraciones más bajas para muestras de peso molecular más alto. Antes de ejecutar cada muestra, el detector DRI y el inyector se purgan. Después el caudal en el aparato se aumenta hasta 0,5 ml/minuto, y se deja estabilizar el DRI durante 8 a 9 horas antes de inyectar la primera muestra. El láser LS se enciende 1 a 1,5 horas antes de ejecutar las muestras. La concentración,  $c$ , en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la señal DRI sustraída de la línea de base,  $I_{DRI}$ , usando la siguiente ecuación:

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

donde  $K_{DRI}$  es una constante determinada calibrando el DRI, y  $(dn/dc)$  es el incremento de índice de refracción para el sistema. El índice de refracción,  $n = 1,500$  para TCB a 145°C y  $\lambda = 690$  nm. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma  $(dn/dc) = 0,104$  para polímeros de propileno, 0,098 para polímeros de buteno y 0,1 en los demás casos. Las unidades en los parámetros en toda esta descripción del método SEC son tales que la concentración se expresa en g/cm<sup>3</sup>, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dL/g.

El detector LS es un High Temperature mini-DAWN de Wyatt Technology. El peso molecular,  $M$ , en cada punto en el cromatograma se determina analizando la salida del LS usando el modelo de Zimm para dispersión de luz estática (M.B. Huglin, LIGHT SCATTERING OF POLYMER SOLUTIONS, Academic Press, 1971):

$$\frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

Aquí,  $\Delta R(\theta)$  es la intensidad de dispersión Rayleigh en exceso medida al ángulo de dispersión  $\theta$ ,  $c$  es la concentración de polímero determinada a partir del análisis DRI,  $A_2$  es el segundo coeficiente virial [para los fines de esta invención,  $A_2 = 0,0006$  para polímeros de propileno, 0,0015 para polímeros de buteno y 0,001 en los demás casos],  $(dn/dc) = 0,104$  para polímeros de propileno, 0,098 para polímeros de buteno y 0,1 en los demás casos,  $P(\theta)$  es el factor de forma para una bobina aleatoria monodispersa, y  $K_o$  es la constante óptica para el sistema:

$$K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro, y  $(dn/dc)$  es el incremento del índice de refracción para el sistema. El índice de refracción,  $n = 1,500$  para TCB a 145°C y  $\lambda = 690$  nm.

Se usa un viscosímetro de Viscotek Corporation de alta temperatura, que tiene cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente Wheatstone con dos transductores de presión, para determinar la viscosidad específica. Un transductor mide la caída de presión total a través del detector, y el otro, posicionado entre los dos lados del puente, mide una presión diferencial. La viscosidad específica,  $\eta_s$ , para la disolución que fluye a través del viscosímetro se calcula a partir de sus salidas. La viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$$

donde  $c$  es la concentración y se determinó a partir de la salida de DRI.

El índice de ramificación ( $g'_{vis}$ ) se calcula usando la salida del método SEC-DRI-LS-VIS como sigue. La viscosidad intrínseca media,  $[\eta]_{avg}$ , de la muestra se calcula por:

$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

donde los sumatorios son sobre las rodajas cromatográficas,  $i$ , entre los límites de integración. El índice de ramificación  $g'_{vis}$  se define como:

$$g'_{vis} = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^\alpha}$$

donde, para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma,  $\alpha = 0,695$  y  $k = 0,000579$  para polímeros de etileno lineales,  $\alpha = 0,705$  y  $k = 0,000262$  para polímeros de propileno lineales, y  $\alpha = 0,695$  y  $k = 0,000181$  para polímeros de buteno lineales.  $M_v$  es el peso molecular medio de viscosidad en base a pesos moleculares determinados por análisis LS.

## Ejemplos

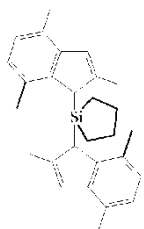
## Materiales de partida

Todas las manipulaciones con compuestos sensibles al aire y la humedad se realizaron en una atmósfera de argón profusamente purificado usando técnicas de Schlenk normalizadas o bien en una caja de guantes de atmósfera controlada (Vacuum Atmospheres Co.). El tetrahidrofurano (THF, Merck = Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) y el éter dietílico (Merck) para síntesis se purificaron por destilación sobre LiAlH<sub>4</sub>, y se almacenaron sobre benzofenona cetilo de sodio en una atmósfera inerte; antes del uso, los disolventes se destilaron de la benzofenona cetilo. Los disolventes hidrocarbonados tales como benceno (Merck), tolueno (Merck), *p*-xileno (Merck), y hexanos (Merck) se destilaron típicamente sobre CaH<sub>2</sub>, y se almacenaron sobre una aleación de Na/K en una atmósfera inerte; antes del uso, los disolventes se destilaron de la aleación de Na/K. El cloruro de metileno (y CCl<sub>2</sub>D<sub>2</sub> para medidas de NMR) se destilo y almacenó sobre CaH<sub>2</sub> en una atmósfera inerte; antes del uso, el disolvente se destiló del CaH<sub>2</sub>. El Celite (Aldrich) se secó en una estufa de vacío a 180°C. El ácido *p*-toluenosulfónico (TsOH, Aldrich), 2,5 M <sup>n</sup>BuLi en hexanos (Chemetall GmbH), MeMgBr en éter (Aldrich), bromuro de etilmagnesio en THF (Aldrich), bromuro de isopropilmagnesio en THF (Aldrich), cloruro de terc-butilmagnesio en THF (Aldrich), HfCl<sub>4</sub> y HfCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> (Strem), bis(dibencilidienacetona)paladio(0) (pd(dba)<sub>2</sub>, Strem), P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (Strem), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Akzo Nobel), acetilacetato de níquel (II) (Merck), azobisisobutironitrilo (AIBN, Merck), P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Merck), etanol anhidro (Merck), etanol al 96% (Merck), metanol (Merck), sodio en trozos (Merck), ZnCl<sub>2</sub> (Merck), malonato de dietilo (Acros), terc-butóxido de litio (Acros), 2-bromotolueno (Acros), cloruro de 3-cloropropanoilo (Acros), hidróxido de potasio (Merck), cloruro de tionilo (Merck), AlCl<sub>3</sub> (Merck), HCl 12 M (diluido según se necesite; Reachim, Moscú, Rusia), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96% (Reachim), acetato de etilo (Merck), bromuro de etilo (Acros Organics), NH<sub>4</sub>Cl (Merck), NaBH<sub>4</sub> (Aldrich), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro (Merck), MgSO<sub>4</sub> (Merck), CuCN (Merck), N-bromosuccinimida (Alfa Aesar), bromuro de 2-bromobencilo (Aldrich), bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo (Aldrich), tetrafluoroborato de 1,3-diciclohexilimidazolio (Aldrich), metilciclohexano (Merck), hidrato de hidrazina (Merck), gel de sílice 60 (40-63 µm; Merck), NaHCO<sub>3</sub> (Merck), tetracloruro de carbono (Reachim, Moscú, Rusia), ácido ortofosfórico al 85% (Reachim), y CDCl<sub>3</sub> (Deutero GmbH) se usaron como se recibieron. El bromuro de ciclopropilmagnesio (<sup>c</sup>PrMgBr) se obtuvo a partir de bromuro de ciclopropilo (Aldrich), y virutas de magnesio (Acros) en THF.

El 2,4,7-trimetilindeno se obtuvo como se describe en [Kaminsky, W.; Rabe, O.; Schauwienold, A.-M.; Schupfner, G. U.; Hanss, J.; Kopf, J. J. *Organomet. Chem.*, 1995, 497, 181-194]. El (2-bromobencil)malonato de dietilo se obtuvo a partir de sal de sodio de malonato de dietilo y bromuro de 2-bromobencilo como se describe para el (2-bromobencil)metilmalonato de dietilo en [Izmer, V. V.; Lebedev, A. Y.; Nikulin, M. V.; Ryabov, A. N.; Asachenko, A. F.; Lygin, A. V.; Sorokin, D. A.; Voskoboynikov, A. Z. *Organometallics*, 2006, 25, 1217-1229]. El 1,1-diclorosilolano, 1,1-diclorosililano y 1,1-diclorosiletano se obtuvieron como se describe en [West, R. J. *Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 6015-6017] y [Denmark, S. E.; Griedel, B. D.; Coe, D. M.; Schnute, M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 7026-7043], respectively. El 7-bromo-2-metil-1*H*-indeno (4/7-bromo-2-metil-1*H*-indeno) se obtuvo como se describe en [Izmer, V. V.; Lebedev, A. Y.; Nikulin, M. V.; Ryabov, A. N.; Asachenko, A. F.; Lygin, A. V.; Sorokin, D. A.; Voskoboynikov, A. Z. *Organometallics*, 2006, 1217].

La cromatografía líquida analítica y semipreparativa se realizó usando un sistema de HPLC Waters Delta 600 que incluía un Detector de Matriz de 996 Fotodiodos, columnas Nova-Pack C18 o HR Silica (60A, 6 µm, 3,9 y 19 x 300 mm) y Symmetry C18 (5 µm, 4,6 x 250 mm). La MPLC (Cromatografía Líquida de Presión Media, presión 500-1.500 kPa (5-15 bares) se realizó usando columnas y accesorios de vidrio para MPLC (Ace Glass), un impulsor de bomba PD5130 equipado con un cabezal de bomba de engranaje J1 (Heidolph), un Detector de Matriz de 996 Fotodiodos y un Colector de Fracciones II (Waters Corp.). Los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se registraron con un espectrómetro Bruker Avance-400. Los desplazamientos químicos para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se midieron en relación a tetrametilsilano (TMS). Las asignaciones espectrales de <sup>1</sup>H NMR se hicieron en base a experimentos de doble resonancia y Efecto Overhauser Nuclear (NOE). Los microanálisis CHN se hicieron usando un analizador CHN-O-Rapid (Heraecus Ltd., Banau, Alemania).

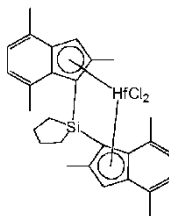
Ejemplo 1: Síntesis de dicloruro de 1,1-silolanodil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio, llamado también dicloruro de ciclotetrametilsilileno-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio (1)

1,1-Bis(2,4,7-trimetil-1*H*-inden-1-il)silolano

A una disolución de 39,6 g (0,25 mol) de 2,4,7-trimetilindeno en 350 ml de éter, se añadieron lentamente 100 ml (0,25 mol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La suspensión resultante se agitó durante 30 min a temperatura ambiente, y

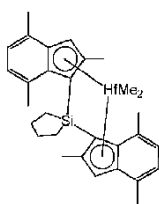
después se añadieron 50 ml de THF, lo que dio como resultado la disolución del precipitado. La mezcla resultante se agitó durante 1 h, después se enfrió hasta  $-60^{\circ}\text{C}$ , y se añadieron 1,12 g (12,5 mmol) de CuCN. La mezcla formada se agitó 40 min a temperatura ambiente, y después se añadieron 19,4 g (0,125 mmol) de 1,1-diclorosilolano en una porción. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una noche, después se añadieron 200 ml de agua fría. La capa orgánica se separó. La capa acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó mediante 3 x 100 ml de agua, se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , y se evaporó a sequedad. El indeno de partida se retiró por destilación usando un aparato Kugelrohr. El producto bruto se purificó usando cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexanos-diclorometano = 10:1, vol.). Rendimiento 46,1 g (92%) de un aceite amarillento de una mezcla aprox. 4 a 3 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Si}$ : C, 84,36; H, 8,60. Encontrado: C, 84,59; H, 8,85.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): producto *meso*,  $\delta$  6,89 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H, 5-H en indenilo), 6,78 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H, 6-H en indenilo), 6,58 (s, 2H, 3-H en indenilo), 3,38 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,37 (s, 6H, 7-Me en indenilo), 2,35 (s, 6H, 4-Me en indenilo), 1,89 (s, 6H, 2-Me en indenilo), 1,15 (m, 2H, 2,2'-H en silaciclopentano), 0,89 (m, 2H, m, 2H, 5,5'-H en silaciclopentano), 0,55 (m, 2H, m, 2H, 3,3'-H en silaciclopentano), 0,27 (m, 2H, m, 2H, 4,4'-H en silaciclopentano); producto *rac*,  $\delta$  6,87 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H, 5-H en indenilo), 6,75 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H, 6-H en indenilo), 6,64 (s, 2H, 3-H en indenilo), 3,45 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,34 (s, 6H, 7-Me en indenilo), 2,32 (s, 6H, 4-Me en indenilo), 2,14 (s, 6H, 2-Me en indenilo), 1,03 (m, 2H, m, 2H, 2,5-H en silaciclopentano), 0,69 (m, 2H, m, 2H, 2',5'-H en silaciclopentano), 0,52 (m, 4H, m, 2H, 3,3',4,4'-H en silaciclopentano).

Dicloruro de 1,1-silolanodiil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio, llamado también dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio (1)



A una disolución de 19,9 g (50 mmol) del ligando formador de puente obtenido anteriormente en 350 ml de éter, se añadieron lentamente 40,0 ml (100 mmol) de  $n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. Esta mezcla se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta  $-50^{\circ}\text{C}$ , y se añadieron 23,2 g (50 mmol) de  $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ . La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. El precipitado amarillo formado se retiró por filtración sobre una fritta de vidrio (G3), se lavó mediante 100 ml de éter, y se secó a vacío. Este procedimiento dio 28,5 g de una mezcla de *rac*- y *meso*-dicloruros de hafnoceno, así como  $\text{LiCl}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  6,96 (m), 6,74-6,80 (m), 6,59 (m), 2,70 (s), 2,63 (s), 2,60 (s), 2, 2,27 (s), 2,06 (m), 1,90-1,98 (m), 1,58-1,66 (m).

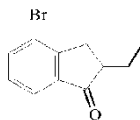
Ejemplo 2: Síntesis de *rac*-1,1-Silolanodiil-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)dimetilhafnio, llamado también *rac*-ciclotetrametilensililen-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio dimetilo (2)



A una suspensión de 18,2 g (28,2 mmol) de la mezcla obtenida anteriormente de *rac*-, *meso*-hafnocenos y  $\text{LiCl}$  (1, del ejemplo 1) en 250 ml de THF, se añadieron 35 ml (107 mmol) de  $\text{MeMgBr}$  3,05 M en éter. Esta mezcla se agitó durante una noche a  $60^{\circ}\text{C}$  y después se evaporó a sequedad. El residuo se trató con 250 ml de tolueno caliente, después el tolueno se retiró a vacío. Los productos formados se extrajeron del residuo usando 300 ml de metilciclohexano caliente. Los cristales precipitados de este extracto a  $-30^{\circ}\text{C}$  se recogieron, y las aguas madres se usaron de nuevo para la extracción de los productos. Este procedimiento se repitió hasta que no precipitó material sólido del extracto a  $-30^{\circ}\text{C}$ . El precipitado combinado se lavó mediante 2 x 40 ml de THF y después se secó a vacío. Este procedimiento dio 10,2 g (60%) de complejo de *rac*-circonoceno dimetilo puro. Calcd. para  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{HfSi}$ : C, 59,54; H, 6,33. Encontrado: C, 59,45; H, 6,24.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6,91 (dd,  $J = 6,8$  Hz,  $J = 1,0$  Hz, 2H, 5-H en indenilo), 6,70 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H, 6-H en indenilo), 6,68 (m, 2H, 3-H en indenilo), 2,46 (s, 6H, 7-Me en indenilo), 2,30 (s, 6H, 4-Me en indenilo), 1,98 (s, 6H, 2-Me en indenilo), 1,93-2,01 (m, 4H, 3,3',4,4'-H en silaciclopentano), 1,67-1,77 (m, 2H, 2,5'-H en silaciclopentano), 1,23-1,33 (m, 2H, 2',5'-H en silaciclopentano), -1,00 (s, 6H,  $\text{HfMe}_2$ ).

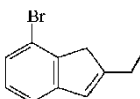
Ejemplo 3: Síntesis de rac-dicloruro de 1,1-silolanodiil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotetrametilensilil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio (3)

## 4-Bromo-2-etilindan-1-ona



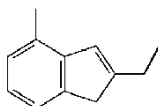
- 5 A una disolución de etóxido de sodio preparada a partir de 30,4 g (1,32 mol) de sodio metal y 830 ml de etanol seco, se añadieron 364 g (1,10 mol) de (2-bromobencil)malonato de dietilo. Esta disolución se agitó durante 10 min, y después se añadieron 98,5 ml (1,32 mol) de bromoetano en pequeñas porciones mediante agitación vigorosa durante 15 min. La mezcla obtenida se llevó a reflujo durante 4 h, y después se añadió una disolución de 185 g (3,30 mol) de KOH en 450 ml de agua. Esta mezcla se llevó a reflujo durante 4 h, y después el etanol se retiró por  
10 destilación a presión atmosférica. La disolución resultante se extrajo con éter dietílico, después la capa acuosa se aciduló mediante HCl 12 M hasta pH 1-2 y después se extrajo con 3 x 300 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se lavó con 2 x 100 ml de agua, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y después se evaporó a sequedad. El aceite resultante se descarboxiló a 160-200°C. A continuación, se añadieron 280 ml (3,85 mol) de cloruro de tionilo, y la mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Se retiró por destilación un exceso de cloruro de tionilo a presión atmosférica, y el residuo se destiló a vacío para dar 216 g del cloruro de ácido respectivo,  
15 p.eb. 102-125°C/400 Pascales (4 mbares). A una suspensión agitada de 130 g (975 mmol) de AlCl<sub>3</sub> en 500 ml de diclorometano, se añadió gota a gota a -10°C una disolución de 216 g (780 mmol) de cloruro de 2-(2-bromobencil)butanoílo en 100 ml de diclorometano. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se vertió en 2.000 g de hielo. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 2 x  
20 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con NaHCO<sub>3</sub> acuoso, agua, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y después se evaporó a sequedad. El residuo se destiló a vacío para dar 158 g (60%) de un aceite incoloro que se solidificó tras reposar a temperatura ambiente, p.eb. 126°C/133,3 Pascales (1 mm Hg). Calcd. para C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BrO: C, 55,25; H, 4,64. Encontrado: C, 55,03; H, 4,90. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,70 (d, J=7,8 Hz, 1H), 7,64 (d, J=7,6 Hz, 1H), 7,22 (m, 1H), 3,22 (dd, J=17,6 Hz, J=7,9 Hz, 1H), 2,70 (dd, J=17,6 Hz, J=3,9 Hz, 1H), 2,61 (m, 1H), 1,89-1,99 (m,  
25 1H), 1,47-1,58 (m, 1H), 0,99 (t, J=7,3 Hz, 3H).

## 7-Bromo-2-etil-1H-indeno (llamado también 2-etil-4/7-bromoindeno)

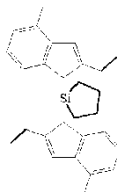


- A una disolución de 195 g (816 mmol) de 4-bromo-2-etilindan-1-ona en 800 ml de THF, se añadieron 37,2 g (980 mmol) de NaBH<sub>4</sub> a 0°C, y después se añadieron gota a gota 450 ml de MeOH a 0°C. La mezcla resultante se agitó  
30 adicionalmente durante 1 h y después se evaporó a sequedad. El residuo se vertió en 1.000 ml de agua caliente, la mezcla formada se enfrió hasta la temperatura ambiente, y el producto bruto se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. La capa orgánica se separó, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad. A una disolución del residuo en 800 ml de tolueno se añadieron 0,8 g de TsOH, y la mezcla formada se llevó a reflujo hasta que la reacción estuvo completa (TLC). Después de eso la mezcla de reacción se hizo pasar a través de una  
35 almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm) y se evaporó a sequedad. Rendimiento 180 g (98%) de un líquido incoloro. Calcd. para C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br: C, 59,22; H, 4,97. Encontrado: C, 59,53; H, 5,20. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,19-7,25 (m, 2H), 7,09-7,12 (m, 1H), 6,53 (m, 1H), 3,31 (s, 2H), 2,53 (q, J=7,5 Hz, 2H), 1,24 (t, J=7,5 Hz, 3H).

## 2-Etil-4/7-metil-1H-indeno



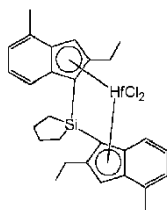
- 40 A una mezcla de 30,0 g (0,132 mol) de 2-etil-4/7-bromoindeno, 1,53 g (2,64 mmol) de Pd(dba)<sub>2</sub>, y 1,00 g (5,28 mmol) de <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P en 700 ml de THF, se añadieron gota a gota 66,0 ml (0,198 mol) de bromuro de metilmagnesio 3,05 M en THF a temperatura ambiente. Esta mezcla se agitó durante una noche a 60°C, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y después se añadieron 150 ml de NH<sub>4</sub>Cl acuoso saturado. A continuación, el THF se evaporó a vacío, y el producto bruto se extrajo con 3 x 200 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre  
45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexano). Rendimiento 20,9 g (99%) de un aceite incoloro de una mezcla de dos indenos isoméricos. Calcd. para C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>: C, 91,08; H, 8,92. Encontrado: C, 91,23; H, 8,80. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,14-7,19 (m, 2H), 6,95 (m, 1H), 6,54 (m, 1H), 3,24 (s, 2H), 2,55 (q, J=7,6 Hz, 2H), 2,36 (s, 3H), 1,26 (t, J=7,6 Hz, 3H).

1,1-Bis(2-etil-4-metil-1*H*inden-1-il)silolano

A una disolución de 7,00 g (44,0 mmol) de 2-etil-4/7-metil-1*H*-indeno en 250 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 17,6 ml (44,0 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 50 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 0,394 g (4,40 mmol) de CuCN. Esta mezcla se dejó calentar hasta -30°C, se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 2,91 ml (22,0 mmol) de 1,1-diclorosilolano. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 20 ml de agua, y la capa orgánica se separó. La capa acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos). Rendimiento 6,80 g (78%) de un sólido vítreo amarillo de una mezcla aprox. 1 a 1 de compuestos *rac*- y *meso*.

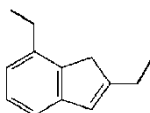
Calcd. para C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>Si: C, 84,36; H, 8,60. Encontrado: C, 84,53; H, 8,72. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,96-7,11 (m), 6,66 (s), 6,53 (s), 3,43 (s), 3,40 (s), 2,44-2,60 (m), 2,41 (s), 2,40 (s), 2,16-2,33 (m), 1,05-1,33 (m), 0,85-0,92 (m), 0,50-0,71 (m), 0,31 (m).

*rac*-Dicloruro de 1,1-silolanodil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclotetrametilensilileno-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio (3)



A una disolución de 3,40 g (8,00 mmol) de 1,1-bis(2-etil-4-metil-1*H*-inden-1-il)silolano en 100 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 6,80 ml (16,0 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta -70°C, y se añadieron 3,96 g (8,00 mmol) de HfCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>. La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 50 ml de tolueno, y esta disolución se calentó hasta 80°C y después se filtró a través de una almohadilla de Celite. El filtrado se dejó para cristalización. El precipitado resultante se recristalizó adicionalmente (3 veces) desde tolueno. Este procedimiento dio 1,05 g (20%) de complejo *rac* puro como un sólido cristalino amarillo. Calcd. para C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>HfSi: C, 52,06; H, 4,99. Encontrado: C, 52,10; H, 5,12. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7,46 (d, J= 8,5 Hz, 2H), 7,05 (d, J= 6,4 Hz, 2H), 6,89 (dd, J= 8,5 Hz, J= 6,4 Hz, 2H), 6,67 (s, 2H), 2,78 (m, 2H), 2,38 (m, 2H), 2,32 (s, 6H), 2,16 (m, 2H), 1,95 (m, 2H), 1,87 (m, 4H), 1,11 (t, J=7,4 Hz, 6H).

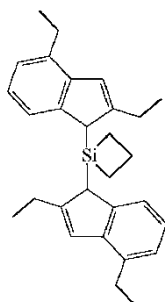
Ejemplo 4: Síntesis de *rac*-dicloruro de 1,1-silolanodil-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclotrimetilensilileno-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio (4)

2,7-Dietil-1*H*-indeno

Una disolución de 23,4 g (172 mmol) de ZnCl<sub>2</sub> en 100 ml de THF se añadió a 150 ml (158 mmol) de bromuro de etilmagnesio 1,03 M en THF a -30°C. La mezcla resultante se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y después se diluyó con 400 ml de THF. A continuación, se añadieron 30,0 g (0,132 mol) de 2-etil-4/7-bromoindeno, 1,53 g (2,64 mmol) de Pd(dba)<sub>2</sub>, y 1,05 g (5,28 mmol) de <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P. Esta mezcla se agitó durante una noche a 60°C, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y después se añadieron 150 ml de NH<sub>4</sub>Cl acuoso saturado. El tetrahydrofurano se evaporó a vacío, y el producto bruto se extrajo del residuo mediante 3 x 200 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexano). Rendimiento 22,6 g (98%) de un aceite incoloro. Calcd. para C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>: C, 90,64; H, 9,36. Encontrado: C, 90,43; H, 9,50. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,20-7,24 (m, 1H), 7,14-7,16 (m, 1H), 6,98-7,01 (m, 1H), 6,54 (m, 1H), 3,29 (s, 2H), 2,72 (q, J= 7,7 Hz, 2H), 2,55 (q, J= 7,5

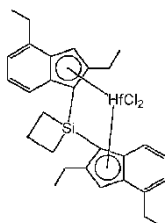
Hz, 2H), 1,31 (t, J= 7,7 Hz, 3H), 1,26 (t, J= 7,5 Hz, 3H).

1,1-Bis(2,4-dietil-1*H*-inden-1-il)siletano



- 5 A una disolución de 9,10 g (53,0 mmol) de 2,4-dietil-1*H*-indeno en 250 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 21,0 ml (53,0 mmol) de <sup>t</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 50 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 0,238 g (2,65 mmol) de CuCN. Esta mezcla se dejó calentar hasta -30°C, se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 3,73 ml (26,5 mmol) de 1,1-diclorosiletano. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 20 ml de agua, y la capa orgánica se separó. La
- 10 capa acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos). Rendimiento 9,51 g (87%) de un sólido vítreo amarillo de una mezcla aprox. 1 a 1 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>Si: C, 84,40; H, 8,79. Encontrado: C, 84,63; H, 8,92. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,13 (m), 6,97-7,06 (m), 6,76 (m), 6,71 (s), 6,60 (s), 3,29 (s), 3,24 (s), 2,76 (m), 2,32-2,53 (m), 2,09 (m), 1,92 (m), 1,82 (m), 1,24 (m), 1,17 (m), 1,06 (m).
- 15

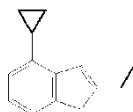
*rac*-Dicloruro de 1,1-siletanodiiil-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(2,4-dietilinden-1-il)hafnio (4)



- 20 A una disolución de 8,60 g (20,8 mmol) de 1,1-bis(2,4-dietil-1*H*-inden-1-il)siletano en 250 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 16,7 ml (41,6 mmol) de <sup>t</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta -70°C, y se añadieron 9,68 g (20,8 mmol) de HfCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>. La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 150 ml de tolueno, y la mezcla obtenida se filtró a través de una almohadilla de Celite. El filtrado se evaporó hasta aprox. 90 ml. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron y después se
- 25 recrystalizaron desde 50 ml de tolueno. Este procedimiento dio 2,48 g (18%) de complejo *rac* puro como cristales naranjas. Calcd. para C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>HfSi: C, 52,77; H, 5,19. Encontrado: C, 52,53; H, 5,09. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7,36 (d, J= 8,6 Hz, 2H), 7,10 (d, J= 6,9 Hz, 2H), 6,92 (dd, J= 8,6 Hz, J= 6,9 Hz, 2H), 6,72 (s, 2H), 2,68-2,85 (m, 8H), 2,38 (m, 2H), 2,15 (m, 4H), 1,30 (t, J= 7,6 Hz, 6H), 1,14 (t, J= 7,4 Hz, 6H).

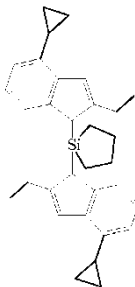
- 30 Ejemplo 5: Síntesis de *rac*-dicloruro de 1,1-silolanodiiil-bis(4-ciclopropil-2-etilinden-1-il)hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(4-ciclopropil-2-etilinden-1-il)hafnio (5)

4/7-Ciclopropil-2-etil-1*H*-indeno



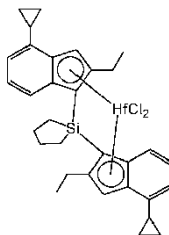
- 35 A una disolución de 35,0 g (157 mmol) de 2-etil-4/7-bromoindeno, 1,80 g (3,14 mmol) de Pd(dba)<sub>2</sub> y 1,27 g (6,28 mmol) de <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P en 400 ml de THF, se añadieron gota a gota 310 ml (235 mmol) de bromuro de ciclopropilmagnesio 0,76 M en THF a temperatura ambiente. Esta mezcla se agitó durante una noche a 60°C, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y después se añadieron 250 ml de NH<sub>4</sub>Cl acuoso saturado. El tetrahidrofurano se evaporó a vacío, y el producto bruto se extrajo con 3 x 200 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía de desarrollo rápido sobre

gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexano). Rendimiento 28,3 g (98%) de un aceite incoloro de una mezcla de aprox. 7 a 1 de dos indenos isoméricos. Calcd. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ : C, 91,25; H, 8,75. Encontrado: C, 91,10; H, 8,81.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,19-7,20 (m, 1H, **B**), 7,14-7,16 (m, 1H, **A**), 7,09-7,10 (m, 1H, **A**), 7,02 (m, 1H, **B**), 6,81 (m, 1H, **B**), 6,78 (m, 1H, **B**), 6,65 (d,  $J=7,7$  Hz, 1H, **A**), 6,51 (m, 1H, **A**), 3,37 (s, 3H, **A**), 3,32 (s, 3H, **B**), 2,53 (m, 2H+2H, **A+B**), 2,08 (m, 1H, **B**), 1,95 (m, 1H, **A**), 1,25 (t,  $J=7,5$  Hz, 3H, **B**), 1,24 (t,  $J=7,5$  Hz, 3H, **A**), 0,93-0,96 (m, 2H+2H, **A+B**), 0,71-0,75 (m, 2H+2H, **A+B**).

1,1-Bis(4-ciclopropil-2-etil-1*H*-inden-1-il)silolano

A una disolución de 9,00 g (49,0 mmol) de 4/7-ciclopropil-2-etil-1*H*-indeno en 250 ml de éter enfriado hasta  $0^\circ\text{C}$ , se añadieron 19,6 ml (49,0 mmol) de  $n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 50 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta  $-60^\circ\text{C}$ , y se añadieron 0,22 g (2,45 mmol) de  $\text{CuCN}$ . Esta mezcla se dejó calentar hasta  $-30^\circ\text{C}$ , se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta  $-60^\circ\text{C}$ , y se añadieron 3,22 ml (24,5 mmol) de 1,1-diclorosilolano se añadió. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 200 ml de agua, y la capa orgánica se separó. La capa acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexanos). Rendimiento 9,77 g (89%) de un sólido vítreo amarillo de una mezcla aprox. 1 a 1 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Si}$ : C, 85,27; H, 8,50. Encontrado: C, 85,03; H, 8,31.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,19 (m), 6,95-7,04 (m), 6,85 (s), 6,76-6,78 (m), 6,72 (s), 3,43 (s), 3,39 (s), 2,48-2,55 (m), 2,36-2,44 (m), 2,21-2,27 (m), 2,06-2,12 (m), 1,35-1,40 (m), 1,29-1,33 (m), 1,13-1,17 (m), 1,03-1,08 (m), 0,90-0,98 (m), 0,71-0,78 (m), 0,64-0,69 (m), 0,58 (m), 0,32 (m).

## rac-Dicloruro de 1,1-silolanodil-bis(4-ciclopropil-2-etilinden-1-il)hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotetrametilensilileno-bis(4-ciclopropil-2-etilinden-1-il)hafnio (5)

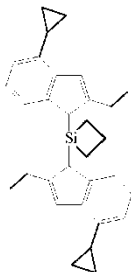


A una disolución de 8,30 g (18,4 mmol) de 1,1-bis(4-ciclopropil-2-etil-1*H*-inden-1-il)silolano en 250 ml de éter enfriado hasta  $0^\circ\text{C}$ , se añadieron 14,7 ml (36,8 mmol) de  $n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta  $-70^\circ\text{C}$ , y se añadieron 8,55 g (18,4 mmol) de  $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ . La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 150 ml de tolueno, y la mezcla obtenida se filtró a través de una almohadilla de Celite. El filtrado se evaporó hasta aprox. 100 ml, y esta disolución se dejó para cristalización. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 1,55 g (12%) de complejo *rac* puro como cristales amarillos. Calcd. para  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{HfSi}$ : C, 55,05; H, 5,20. Encontrado: C, 55,17; H, 5,33.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7,45 (d,  $J=7,8$  Hz, 2H), 6,88-6,94 (m, 6H), 2,80 (m, 2H), 2,42 (m, 2H), 2,15 (m, 2H), 1,87-1,98 (m, 8H), 1,13 (t,  $J=7,3$  Hz, 6H), 0,84-0,93 (m, 6H), 0,73 (m, 2H).



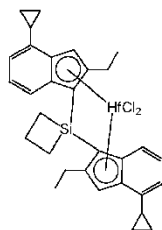
Ejemplo 6: Síntesis de rac-dicloruro de 1,1-siletanodil-bis(4-ciclopropil-2-etilinden-1-il)hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(4-ciclopropil-2-etilinden-1-il)hafnio (6)

1.1-Bis(4-ciclopropil-2-etil-1*H*-inden-1-il)siletano



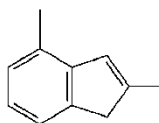
- 5 A una disolución de 9,05 g (49,0 mmol) de 4/7-ciclopropil-2-etil-1*H*-indeno en 250 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 19,7 ml (49,0 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 50 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 0,22 g (2,45 mmol) de CuCN. Esta mezcla se dejó calentar hasta -30°C, se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 3,45 g (24,5 mmol) de 1,1-diclorosiletano. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 200 ml de agua, y la capa orgánica se separó. La capa acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos). Rendimiento 9,46 g (88%) de un sólido vítreo amarillo de una mezcla aprox. 1 a 1 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>Si: C, 85,26; H, 8,31. Encontrado: C, 85,01; H, 8,17. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,11 (m), 7,02 (m), 6,95 (m), 6,88 (s), 6,72-6,79 (m), 3,30 (s), 3,25 (s), 2,33-2,56 (m), 2,05-2,13 (m), 1,95 (m), 1,84 (m), 1,17-1,22 (m), 1,07 (m), 0,90-0,97 (m), 0,64-0,75 (m).
- 10
- 15

rac-Dicloruro de 1,1-siletanodil-bis(4-ciclopropil-2-etilinden-1-il)hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(4-ciclopropil-2-etilinden-1-il)hafnio (6)



- 20 una disolución de 8,30 g (19,0 mmol) de 1,1-bis(4-ciclopropil-2-etil-1*H*-inden-1-il)siletano en 250 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 15,2 ml (38,0 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta -70°C, y se añadieron 8,83 g (19,0 mmol) de HfCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>. La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 150 ml de tolueno, y la disolución obtenida se filtró a través de una almohadilla de Celite. El filtrado se evaporó hasta aprox. 100 ml y después se dejó para cristalización. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron y recrystalizaron desde 50 ml de tolueno. Este procedimiento dio 1,43 g (11%) de complejo *rac* puro como cristales amarillos. Calcd. para C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>HfSi: C, 54,43; H, 5,01. Encontrado: C, 54,32; H, 4,94. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7,34 (d, J= 8,1 Hz, 2H), 6,88-6,94 (m, 6H), 2,69-2,83 (m, 4H), 2,35-2,43 (m, 2H), 2,06-2,24 (m, 4H), 1,92-1,96 (m, 2H), 1,15 (t, J= 7,3 Hz, 6H), 0,85-0,93 (m, 6H), 0,74 (m, 2H).
- 25
- 30 Ejemplo 7: Síntesis de rac-dicloruro de 1,1-silolanodil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio (7)

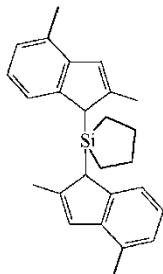
2,4/7-Dimetil-1*H*-indeno



- 35 A una disolución de 10,0 g (48 mmol) de 4/7-bromo-2-metil-1*H*-indeno, 0,55 g (0,96 mmol) de Pd(dba)<sub>2</sub>, y 0,39 g (1,92 mmol) de <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P en 200 ml de THF, se añadieron gota a gota 19,0 ml (57,0 mmol) de bromuro de metilmagnesio 3,05 M en THF a temperatura ambiente. Esta mezcla se agitó durante una noche a 60°C, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y después se añadieron 100 ml de NH<sub>4</sub>Cl acuoso saturado. A continuación, el THF se evaporó a vacío, y el producto bruto se extrajo con 3 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado

se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y después se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexano). Rendimiento 6,45 g (94%) de un aceite incoloro de una mezcla de dos indenos isoméricos. Calcd. para  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ : C, 91,61; H, 8,39. Encontrado: C, 91,83; H, 8,34.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,14-7,21 (m, 2H), 6,96 (d,  $J=7,2$  Hz, 1H), 6,53 (m, 1H), 3,22 (s, 2H), 2,37 (s, 3H), 2,20 (s, 3H).

5

1,1-Bis(2,4-dimetil-1*H*-inden-1-il)silolano

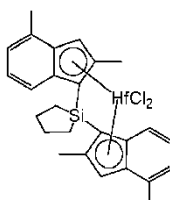
10

A una disolución de 6,29 g (44,0 mmol) de 2,4/7-dimetil-1*H*-indeno en 150 ml de éter enfriado hasta  $0^\circ\text{C}$ , se añadieron 17,5 ml (44,0 mmol) de  $n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 30 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta  $-60^\circ\text{C}$ , y se añadieron 0,20 g (2,20 mmol) de  $\text{CuCN}$ . Esta mezcla se dejó calentar hasta  $-30^\circ\text{C}$ , se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta  $-60^\circ\text{C}$ , y se añadieron 3,41 g (22,0 mmol) de 1,1-diclorosilolano. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 100 ml de agua, y la capa orgánica se separó. La capa acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexanos). Rendimiento 2,88 g (38%) de un aceite amarillo de una mezcla aprox. 1 a 1 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Si}$ : C, 84,26; H, 8,16. Encontrado: C, 84,07; H, 8,01.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,20-7,23 (m), 7,04-7,07 (m), 6,93-6,99 (m), 6,64 (s), 6,54 (s), 3,37 (s), 3,35 (s), 2,39 (s), 2,38 (s), 2,16 (s), 2,05 (s), 1,27-1,33 (m), 1,04-1,18 (m), 0,46-0,64 (m), 0,36 (m).

15

20

*rac*-Dicloruro de 1,1-silolanodiil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclotetrametilensililén-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio (7)

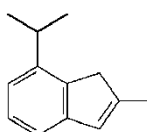


25

A una disolución de 1,70 g (4,60 mmol) de 1,1-bis(2,4-dimetil-1*H*-inden-1-il)silolano en 50 ml de éter enfriado hasta  $0^\circ\text{C}$ , se añadieron 3,70 ml (9,20 mmol) de  $n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta  $-70^\circ\text{C}$ , y se añadieron 2,10 g (4,60 mmol) de  $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ . La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 50 ml de tolueno y se filtró a través de una almohadilla de Celite. El filtrado se evaporó hasta aprox. 20 ml, y la disolución obtenida se dejó para cristalización. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 0,23 g (8%) de complejo *rac* puro como cristales amarillos. Calcd. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{HfSi}$ : C, 50,53; H, 4,57. Encontrado: C, 50,38; H, 4,60.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7,48 (d,  $J=8,7$  Hz), 7,07 (d,  $J=6,8$  Hz, 2H), 6,90 (dd,  $J=8,7$  Hz,  $J=6,8$  Hz, 2H), 6,63 (s, 2H), 2,32 (s, 6H), 2,28 (s, 6H), 2,10-2,19 (m, 2H), 1,87-1,92 (m, 6H).

30

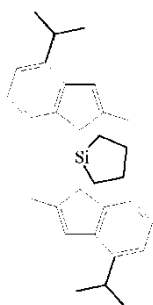
Ejemplo 8: Síntesis de *rac*-dicloruro de 1,1-silolanodiil-bis(4-isopropil-2-metilinden-1-il)hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclotetrametilensililén-bis(4-isopropil-2-metilinden-1-il)hafnio (8)

7-Isopropil-2-metil-1*H*-indeno

35

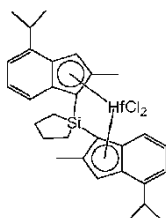
A una disolución de 35,1 g (0,167 mol) de 4/7-bromo-2-metil-1*H*-indeno, se añadieron gota a gota 413 ml (0,252 mol) de bromuro de isopropilmagnesio 0,61 M en THF a temperatura ambiente. A continuación, se añadió una disolución de 1,92 g (3,34 mmol) de  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  y 1,35 g (6,68 mmol) de  $t\text{Bu}_3\text{P}$  en 700 ml de THF. Esta mezcla se agitó durante

una noche a 60°C, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y después se añadieron 150 ml de NH<sub>4</sub>Cl acuoso saturado. A continuación, el THF se evaporó a vacío, y el producto bruto se extrajo con 3 x 200 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63 µm; eluyente: hexano). Rendimiento 28,7 g (99%) de un aceite incoloro. Calcd. para C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>: C, 90,64; H, 9,36. Encontrado: C, 90,81; H, 9,54. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ: 7,25 (m, 1H, 5-H), 7,14 (m, 1H, 4-H), 7,06 (m, 1H, 6-H), 6,53 (m, 1H, 3-H), 3,31 (m, 2H, 1,1'-H), 3,12 (sept, J = 6,94 Hz, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 2,20 (s, 3H, 2-Me), 1,33 (d, J = 6,94 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>).

1,1-Bis(4-isopropil-2-metil-1*H*-inden-1-il)silolano

10 A una disolución de 7,50 g (44,0 mmol) de 7-isopropil-2-metil-1*H*-indeno en 250 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 17,6 ml (44,0 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 50 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 0,40 g (4,40 mmol) de CuCN. Esta mezcla se dejó calentar hasta -30°C, se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 3,40 g (22,0 mmol) de 1,1-diclorosilolano. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 100 ml de agua, y la capa orgánica se separó. La capa acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63 µm; eluyente: hexanos). Rendimiento 3,43 g (38%) de un aceite amarillo de una mezcla aprox. 3 a 2 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>Si: C, 84,44; H, 8,98. Encontrado: C, 84,37; H, 9,13. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,20-7,23 (m), 7,01-7,07 (m), 6,71 (s), 6,66 (s), 3,36 (s), 3,35 (s), 3,15-3,23 (m), 2,14 (s), 2,01 (s), 1,25-1,29 (m), 1,04-1,18 (m), 0,84-0,89 (m), 0,55 (m), 0,39 (m).

*rac*-Dicloruro de 1,1-silolanodiil-bis(4-isopropil-2-metilinden-1-il)hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis(4-isopropil-2-metilinden-1-il)hafnio (8)

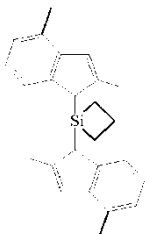


25 A una disolución de 2,00 g (4,70 mmol) de 1,1-bis(4-isopropil-2-metil-1*H*-inden-1-il)silolano en 50 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 3,80 ml (9,40 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta -70°C, y se añadieron 2,17 g (4,70 mmol) de HfCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>. La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 100 ml de tolueno y se filtró a través de una almohadilla de Celite. El filtrado se evaporó hasta aprox. 40 ml, y la disolución obtenida se dejó para cristalización. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 0,60 g (19%) de complejo *rac* puro como cristales amarillos. Calcd. para C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>HfSi: C, 53,45; H, 5,38. Encontrado: C, 53,41; H, 5,55. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7,49 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,14 (d, J = 7,1 Hz, 2H), 6,95 (dd, J = 8,7 Hz, J = 7,1 Hz, 2H), 6,73 (s, 2H), 3,03 (sept, J = 6,9 Hz, 2H), 2,31 (s, 6H), 2,12 (m, 2H), 1,82-2,00 (m, 6H), 1,32 (d, J = 6,9 Hz, 6H), 1,25 (d, J = 6,9 Hz, 6H).

35

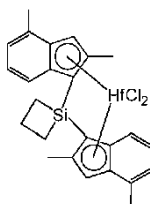
Ejemplo 9: Síntesis de rac-dicloruro de 1,1-siletanodiil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio (9)

1,1-Bis(2,4-dimetil-1*H*-inden-1-il)siletano



- 5 A una disolución de 6,40 g (44,0 mmol) de 2,4/7-dimetil-1*H*-indeno en 250 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 17,6 ml (44,0 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 50 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 0,40 g (4,40 mmol) de CuCN. Esta mezcla se dejó calentar hasta -30°C, se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta -60°C, y se añadieron 3,10 g (22,0 mmol) de 1,1-diclorosiletano. La mezcla
- 10 resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 100 ml de agua, y la capa orgánica se separó. La capa acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice60 (40-63 μm; eluyente: hexanos). Rendimiento 6,19 g (79%) de un aceite amarillo de una mezcla de aprox. 2 a 1 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Si: C, 84,21; H, 7,91. Encontrado: C, 84,37; H, 8,18. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,13 (m), 6,94-7,03 (m), 6,78 (m), 6,68 (s), 6,58 (s), 3,21 (s), 3,16 (s), 2,41 (s), 2,39 (s), 2,13 (s), 1,95 (s), 1,87 (m), 1,15-1,30 (m), 0,97-1,07 (m), 0,79-0,90 (m).
- 15

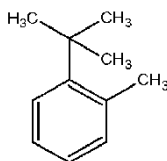
rac-1,1-Dicloruro de siletanodiil-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio (9)



- 20 A una disolución de 2,00 g (5,60 mmol) de 1,1-bis(2,4-dimetil-1*H*-inden-1-il)siletano en 50 ml de éter enfriado hasta 0°C, se añadieron 4,50 ml (11,2 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta -70°C, y se añadieron 2,60 g (5,60 mmol) de HfCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>. La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 100 ml de tolueno, y la disolución resultante se filtró a través de una almohadilla de Celite. El filtrado se evaporó hasta aprox. 40 ml en volumen, y la disolución obtenida se dejó para cristalización. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron y recrystalizaron desde una mezcla de tolueno-metilciclohexano (aprox. 10:1, vol.). Este procedimiento dio 0,24 g (15%) de complejo *rac* puro como cristales amarillos. Calcd. para C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>HfSi: C, 49,72; H, 4,34. Encontrado: C, 49,81; H, 4,48. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7,36 (d, J= 8,5 Hz, 2H), 7,06 (d, J= 6,8 Hz, 2H), 6,88 (dd, J= 8,5 Hz, J= 6,8 Hz, 2H), 6,62 (s, 2H), 2,82 (m, 2H), 2,32 (s, 6H), 2,23 (s, 6H), 2,07-2,18 (m, 4H).
- 25
- 30

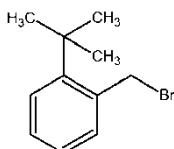
Ejemplo 10: Síntesis de rac-dicloruro de 1,1-siletanodiil-bis(4-*terc*-butil-2-metilinden-1-il)hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis(4-*terc*-butil-2-metilinden-1-il)hafnio (10)

2-*terc*-Butiltolueno

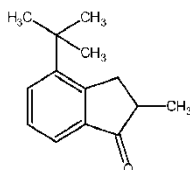


- 35 A una mezcla de 3,30 g (13,0 mmol) de acetilacetonato de níquel (II), 4,16 g (13,0 mmol) de 1,3-tetrafluoroborato de dicitohexilimidazolío, 20,6 g (0,258 mol) de *terc*-butóxido de litio, y 100 ml de THF enfriado hasta -10°C, se añadieron gota a gota 300 ml (0,258 mol) de cloruro de *terc*-butilmagnesio 0,86 M en THF mediante agitación vigorosa durante 15 min a -10°C. A continuación, se añadieron gota a gota 29,4 g (0,172 mol) de 2-bromotolueno a -10°C. La mezcla resultante se agitó durante 3 h adicionales a esta temperatura, después se agitó durante una noche

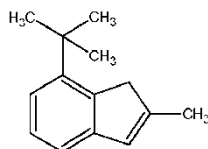
- a temperatura ambiente, y finalmente se inactivó vertiendo una disolución de cloruro de amonio. El producto bruto se extrajo con 3 x 100 ml de éter. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad. El residuo se destiló a vacío para obtener un aceite incoloro con p.eb. 116-123°C/13,3 kPa (100 mm Hg). Rendimiento 10,1 g (43%) de una mezcla de aprox. 10:3 de 2-*terc*-butiltolueno y 2-isobutiltolueno. Esta mezcla se usó en la siguiente etapa sin una purificación adicional. Calcd. para C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>: C, 89,12; H, 10,88. Encontrado: C, 89,04; H, 10,95. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 7,41 (m, 1H, 3-H en fenilo), 7,12-7,19 (m, 3H, 4,5,6-H en fenilo), 2,58 (s, 3H, 1-Me en fenilo), 1,45 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

Bromuro de 2-*terc*-butilbencilo

- Una mezcla de 77,4 g (0,435 mol) de N-bromosuccinimida, 46,0 g (0,311 mol) de la mezcla obtenida anteriormente de 2-*terc*-butiltolueno y 2-isobutiltolueno (con una relación igual a aprox. 10:3), 0,9 g de AIBN, y 550 ml de tetraclorometano se llevó a reflujo durante 1 h. La mezcla resultante se filtró a través de una frita de vidrio (G3), el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se destiló a vacío para dar 37,0 g (53%) de una mezcla de aprox. 13,2:1 de bromuro de 2-*terc*-butilbencilo y bromuro de 2-isobutilbencilo, p.eb. 77-82°C/533,3 Pa (4 mm Hg). Calcd. para C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Br: C, 58,17; H, 6,66. Encontrado: C, 58,31; H, 6,80. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 7,48 (m, 1H, 4-H en fenilo), 7,40 (m, 1H, 5-H en fenilo), 7,22-7,29 (m, 2H, 3,6-H en fenilo), 4,86 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 1,49 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu).

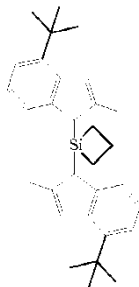
4-*terc*-Butil-2-metilindanona-1

- A una disolución de etóxido de sodio preparada a partir de 3,75 g (0,163 mol) de sodio metal y 120 ml de etanol seco, se añadieron 28,4 g (0,163 mol) de dimalonato de dietilo. Esta disolución se agitó durante 10 min, y después se añadieron en pequeñas porciones 37,0 g (0,163 mol) de la mezcla obtenida anteriormente de bromuro de 2-*terc*-butilbencilo y bromuro de 2-isobutilbencilo (con una relación igual a 13,2:1) mediante agitación vigorosa durante 15 min. La mezcla obtenida se llevó a reflujo durante 4 h, y después se añadió una disolución de 27,5 g de KOH en 100 ml de agua. Esta mezcla se llevó a reflujo durante 4 h, y después el etanol se retiró por destilación a presión atmosférica. La disolución resultante se extrajo con 2 x 300 ml de éter, después la capa acuosa se aciduló hasta pH 1-2 mediante HCl 12 M y se extrajo con 3 x 100 ml de éter. El extracto orgánico combinado se lavó con 2 x 100 ml de agua, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y después se evaporó a sequedad. El residuo se lavó con 250 ml de n-hexano. El sólido blanco resultante se descarboxiló a 160-200°C. Este procedimiento dio 21,7 g (61%) de un sólido naranja. A ácido polifosfórico obtenido a partir de 154 g de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> y 102 g de ácido ortofosfórico al 85%, se añadieron 25,6 g (0,116 mol) de ácido 2-metil-3-(2-*terc*-butilfenil)propiónico en una porción mediante agitación vigorosa a 80°C. La mezcla obtenida se agitó durante 1,5 h a 80°C y después se vertió en 1.000 cm<sup>3</sup> de agua fría. El producto se extrajo con 3 x 150 ml de éter. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad. El residuo se hizo pasar a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: n-hexano:acetato de etilo = 6:1, vol.). Este procedimiento dio 15,6 g (66%) de un aceite amarillo. Así, el rendimiento total del producto del título obtenido a partir de bromuro de 2-*terc*-butilbencilo fue 40%. Calcd. para C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O: C, 83,12; H, 8,97. Encontrado: C, 83,27; H, 9,11. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 7,63 (m, 1H, 7-H), 7,60 (m, 1H, 5-H), 7,32 (m, 1H, 6-H), 3,65 (dd, J = 16,7 Hz, J = 7,7 Hz, 1H, 3-H), 2,89 (dd, J = 16,7 Hz, J = 4,2 Hz, 1H, 3'-H), 2,69 (m, 1H, 2-H), 1,43 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1,31 (d, J = 7,5 Hz, 3H, 2-Me).

7-*terc*-Butil-2-metil-1H-indeno

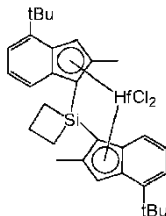
- A un matraz que contenía 15 g (74 mmol) de 4-*terc*-butil-2-metilindanona-1 en 80 ml de THF, se añadieron 2,80 g (74 mmol) de NaBH<sub>4</sub> a 0°C. A continuación, se añadieron gota a gota 40 ml de MeOH durante 1 h a 0°C. La mezcla resultante se agitó durante 1 h, y después se evaporaron los disolventes. El residuo se vertió en 500 ml de agua, y el producto bruto se extrajo con 3 x 70 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se hizo pasar a través de

una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ). El eluido obtenido se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 250 ml de tolueno, se añadió 1 g de TsOH, y la mezcla obtenida se llevó a reflujo durante 1 h. Después de eso la mezcla de reacción se lavó con carbonato de potasio acuoso y se hizo pasar a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ). El eluido obtenido se evaporó a sequedad para dar 13 g (96%) de un producto cristalino amarillento. Calcd. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ : C, 90,26; H, 9,74. Encontrado: C, 90,51; H, 9,65.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,14-7,23 (m, 3H, 4,5,6-H), 6,50 (m, 1H, 3-H), 3,53 (s, 2H, 1,1'-H), 2,18 (m, 3H, 2-Me), 1,46 (s, 9H, tBu).

1,1-Bis(4-*terc*-butil-2-metil-1H-inden-1-il)siletano

A una disolución de 8,00 g (43,0 mmol) de 7-*terc*-butil-2-metil-1H-indeno en 250 ml de éter enfriado hasta  $0^\circ\text{C}$ , se añadieron 17,2 ml (43,0 mmol) de  $^n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante a temperatura ambiente durante una noche. A continuación, se añadieron 50 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta  $-60^\circ\text{C}$ , y se añadieron 0,39 g (4,30 mmol) de CuCN. Esta mezcla se dejó calentar hasta  $-30^\circ\text{C}$ , se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta  $-60^\circ\text{C}$ , y se añadieron 3,03 g (21,5 mmol) de 1,1-diclorosiletano. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 100 ml de agua, y se separó la capa orgánica. La capa acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexanos/éter 20/1). Rendimiento 9,40 g (98%) de un sólido cristalino amarillento de una mezcla de aprox. 1 a 1 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para  $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{Si}$ : C, 84,48; H, 9,15. Encontrado: C, 84,22; H, 9,00.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,13-7,17 (m), 7,03-7,07 (m), 6,95-6,98 (m), 6,70 (s), 6,68 (s), 3,14 (s), 3,13 (s), 2,17 (s), 1,90 (s), 1,73-1,79 (m), 1,41 (s), 1,40 (s), 1,15 (m), 1,02-1,10 (m), 0,85-0,92 (m), 0,72 (m).

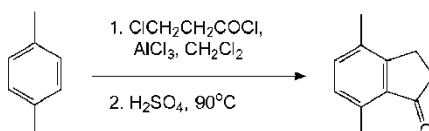
*rac*-dicloruro de 1,1-siletanodiiil-bis(4-*terc*-butil-2-metilinden-1-il)hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclotrimetilensililén-bis(4-*terc*-butil-2-metilinden-1-il)hafnio (10)



A una disolución de 2,00 g (4,50 mmol) de 1,1-bis(4-*terc*-butil-2-metil-1H-inden-1-il)siletano en 60 ml de éter enfriado hasta  $0^\circ\text{C}$ , se añadieron 3,60 ml (9,10 mmol) de  $^n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta  $-70^\circ\text{C}$ , y se añadieron 2,10 g (4,50 mmol) de  $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ . La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 50 ml de tolueno, y la disolución obtenida se filtró a través de una almohadilla de Celite. El filtrado se evaporó hasta aprox. 10 ml, y esta disolución se dejó para cristalización. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 0,20 g (6,4%) de complejo *rac* puro como cristales amarillos. Calcd. para  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{HfSi}$ : C, 54,11; H, 5,57. Encontrado: C, 54,02; H, 5,41.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7,40 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 7,21 (d,  $J = 7,2$  Hz, 2H), 6,92 (dd,  $J = 8,6$  Hz,  $J = 7,2$  Hz, 2H), 6,90 (s, 2H), 2,80 (m, 2H), 2,29 (s, 6H), 2,18-2,23 (m, 2H), 2,10-2,15 (m, 2H), 1,38 (s, 18H).

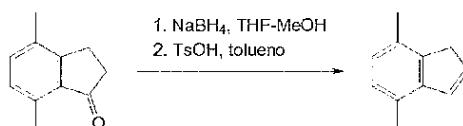
Ejemplo 11: Síntesis de *rac*-dicloruro de 1,1-silinanodiiil-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio, llamado también *rac*-dicloruro de ciclopentametilensililén-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio (11)

## 4,7-Dimetilindan-1-ona

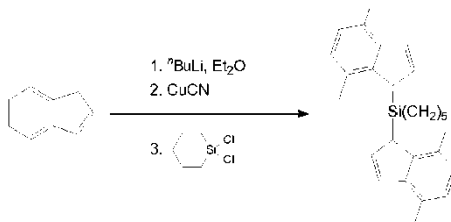


A una suspensión agitada de 224 g (1,68 mol) de  $\text{AlCl}_3$  en 900 ml de diclorometano, se añadió gota a gota una

mezcla de 186 g (1,5 mol) de cloruro de 3-cloropropanoilo, 148 g (1,4 mol) de *p*-xileno, y 175 ml de diclorometano durante 3 h a temperatura ambiente. Esta mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente y después se vertió en 1.000 g de hielo machacado. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 3 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó mediante K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso, se secó sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se hizo pasar a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 µm), y después se evaporó a sequedad para dar 284 g de un líquido oleoso oscuro. Este líquido se añadió a 2.000 ml de ácido sulfúrico al 96% a temperatura ambiente, la mezcla obtenida se agitó después a temperatura ambiente. La disolución oscura resultante se calentó durante 40 min hasta 90°C y se agitó durante 1 h a esta temperatura. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente la mezcla de reacción se vertió en 4.000 g de hielo machacado, y se añadieron 4.000 ml de agua fría y 2.000 ml de diclorometano. La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con diclorometano (100 ml por 900 ml de la fase acuosa). El extracto orgánico combinado se lavó mediante agua, después mediante K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso, se secó sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y se hizo pasar a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 µm). El eluido se evaporó a sequedad para dar una masa sólida ligeramente amarillenta. La recristalización de esta última desde 500 ml de *n*-hexano (caliente → r.t. → 0°C, durante una noche) dio 195 g (87%) de 4,7-dimetilindan-1-ona como un material cristalino blanco. Anal. calc. para C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O: C, 82,46; H, 7,55. Encontrado: C, 82,54; H, 7,65. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,22 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 6,99 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 2,93 (m, 2H), 2,63 (m, 2H), 2,58 (s, 3H), 2,28 (s, 3H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 208,18, 154,63, 135,73, 134,23, 134,02, 132,65, 129,05, 36,49, 24,12, 17,81, 17,23.

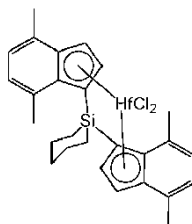
4,7-Dimetil-1*H*-indeno

A una disolución de 181 g (1,13 mol) de 4,7-dimetilindan-1-ona en 1.100 ml de THF enfriado hasta 5°C, se añadieron 64 g (1,69 mol) de NaBH<sub>4</sub>. A continuación, se añadieron gota a gota 550 ml de metanol a esta mezcla mediante agitación vigorosa durante aprox. 5 h a 5°C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. A la masa blanca obtenida se añadieron 1.500 ml de diclorometano y 1.000 ml de agua, la mezcla resultante se aciduló mediante HCl 2 M hasta pH~4. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 2 x 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad para dar una masa sólida blanca. A una disolución de esta masa en 2.000 ml de tolueno se añadieron 2 g de TsOH, esta mezcla se calentó rápidamente a reflujo, se llevó a reflujo con un cabezal Dean-Stark durante 15 min, y después se enfrió hasta la temperatura ambiente usando un baño de agua. La disolución resultante se lavó mediante Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso al 10%. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 2 x 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y después se hizo pasar a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 µm). La almohadilla de gel de sílice se lavó adicionalmente mediante 250 ml de diclorometano. El eluido combinado se evaporó a sequedad para dar un líquido ligeramente amarillento, que se destiló después a vacío para dar 134 g (83%) de un líquido incoloro, p.eb. 100-110°C/1,6 kPa (12 mm Hg). Anal. calc. para C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>: C, 91,61; H, 8,39. Encontrado: C, 91,48; H, 8,42. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,95-7,02 (m, 2H), 6,91 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 6,54 (dt, *J* = 5,6 Hz, *J* = 1,8 Hz, 1H), 3,26 (s, 2H), 2,41 (s, 3H), 2,32 (s, 3H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 143,19, 142,11, 133,22, 130,48, 130,12, 127,67, 127,53, 125,76, 38,23, 18,40, 18,26.

1,1-Bis(4,7-dimetil-1*H*-inden-1-il)sililano

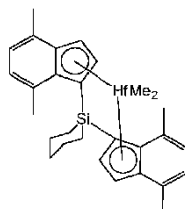
A una disolución de 10,8 g (75,0 mmol) de 4,7-dimetil-1*H*-indeno en 250 ml de éter, se añadieron en una porción 30,0 ml (75,0 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos a -50°C. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 h, después la suspensión resultante se enfrió hasta -50°C, y se añadieron 1,70 g (19,0 mmol) de CuCN. Esta mezcla se agitó durante 30 min a -25°C, y se añadieron en una porción 6,35 g (37,6 mmol) de 1,1-diclorosilano. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, después se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 µm) que se lavó adicionalmente mediante 2 x 75 ml de diclorometano. El filtrado combinado se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (eluyente: hexano, después hexano/diclorometano 10:1) dando 12,3 g (85%) del compuesto del título como un aceite ligeramente amarillento. Anal. calc. para C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>Si: C, 84,31; H, 8,39. Encontrado: C, 84,55; H, 8,48. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,82-6,99 (m), 6,45 (dd, *J* = 5,3 y 1,8 Hz), 6,10 (dd, *J* = 5,3 y 1,8 Hz), 3,42 (s), 3,34 (s), 2,39 (s), 2,34 (s), 2,24 (s), 1,46-1,55 (m), 1,35-1,46 (m), 1,13-1,23 (m), 0,82-0,94 (m), 0,66 (t, *J* = 6,5 Hz), 0,37 (t, *J* = 6,6 Hz).

rac-dicloruro de 1,1-silinanodiiil-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclopentametilensililen-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio (11)



5 A una disolución de 5,08 g (13,2 mmol) de 1,1-bis(4,7-dimetil-1*H*-inden-1-il)silino en 200 ml de éter enfriado hasta -60°C, se añadieron 10,6 ml (26,5 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La suspensión naranja clara resultante se enfrió hasta -40°C, y se añadieron 6,14 g (13,2 mmol) de HfCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h y después se evaporó a sequedad. El residuo se trató con 200 ml de tolueno caliente. Esta mezcla se filtró mientras estuvo caliente a través de una frita de vidrio (G4). El filtrado se evaporó hasta 100 ml. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 4,36 g (52%) de *rac*-dicloruro de hafnoceno contaminado con aprox. 5% de isómero *meso*. La segunda cosecha de cristales se obtuvo a partir de las aguas madres por cristalización a -30°C. Este procedimiento dio 2,39 g de una mezcla de aprox. 1 a 4 de complejos *rac* y *meso*. Así, el rendimiento total de *rac*- y *meso*-hafnocenos aislados en esta síntesis fue 6,75 g (81%). El complejo *rac* contaminado con 5% de forma *meso* (4,36 g, obtenidos anteriormente) se recrystalizó desde 100 ml de tolueno. Los cristales naranjas precipitados de esta disolución a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 2,20 g de *rac*-metaloceno puro. Anal. calc. para C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>HfSi: C, 51,31; H, 4,78. Encontrado: C, 51,45; H, 4,69. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 6,88 (d, *J* = 3,5 Hz, 2H), 6,87 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H), 6,72 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H), 6,06 (d, *J* = 3,5 Hz, 2H), 2,48 (s, 6H), 2,25 (s, 6H), 2,03-2,17 (m, 2H), 1,89-2,03 (m, 2H), 1,65-1,80 (m, 4H), 1,51-1,61 (m, 2H), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 133,31, 132,41, 132,28, 128,29, 127,57, 126,32, 118,56, 117,52, 92,38, 30,37, 25,05, 22,74, 19,32, 17,75.

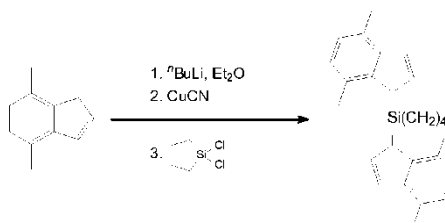
20 Ejemplo 12: Síntesis de *rac*-1,1-silinanodiiil-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio dimetilo, llamado también *rac*-ciclopentametilensililen-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio dimetilo (12)



25 A una suspensión de 1,27 g (2,01 mmol) de dicloruro de *rac*-silinanodiiil-bis[ $\eta^5$ -4,7-dimetilinden-1-il]hafnio (11) en 45 ml de tolueno enfriado hasta -30°C, se añadieron en una porción 4,00 ml (8,44 mmol, 2,1 eq.) de bromuro de metilmagnesio 2,11 M en éter, y la mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se evaporó hasta aprox. 20 ml y se filtró a través de una frita de vidrio (G4). Los cristales amarillos precipitados de esta disolución durante 12 h a -30°C se recogieron, se lavaron con 2 x 5 ml de *n*-hexano frío (-30°C), y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 1,09 g (92%) de *rac*-silinanodiiilbis[ $\eta^5$ -4,7-dimetilinden-1-il]hafnio dimetilo. Anal. calc. para C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>HfSi: C, 58,92; H, 6,14. Encontrado: C, 59,11; H, 6,30. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 6,91 (d, *J* = 3,4 Hz, 2H), 6,89 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H), 6,70 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H), 5,77 (d, *J* = 3,4 Hz, 2H), 2,31 (s, 6H), 2,30 (s, 6H), 1,77-2,04 (m, 4H), 1,49-1,59 (m, 2H), 1,37-1,49 (m, 2H), 1,22-1,33 (m, 2H), -1,2 (s, 6H).

Ejemplo 13: Síntesis de dicloruro de 1,1-silolanodiiil-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio, llamado también dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio (13)

#### 1,1-Bis(4,7-dimetil-1*H*-inden-1-il)silolano

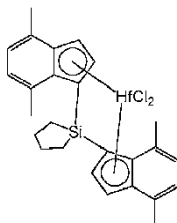


35 A una disolución de 14,4 g (100 mmol) de 4,7-dimetil-1*H*-indeno en 250 ml de éter, se añadieron en una porción 40,0 ml (100 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos a -50°C. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 h, después la suspensión resultante se enfrió hasta -50°C, y se añadieron 2,24 g (25,0 mmol) de CuCN. La mezcla



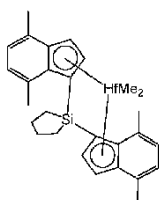
resultante se agitó durante 30 min a  $-25^{\circ}\text{C}$ , y después se añadieron 7,76 g (50,0 mmol) de 1,1-diclorosilolano en una porción. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Esta disolución se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) que se lavó adicionalmente mediante 2 x 100 ml de diclorometano. El filtrado combinado se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (eluyente: hexano-diclorometano = 10:1, vol.). Rendimiento 16,4 g (89%) de 1,1-bis(4,7-dimetilinden-1-il)silolano como un aceite ligeramente amarillo. Anal. calc. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Si}$ : C, 84,26; H, 8,16. Encontrado: C, 86,39; H, 8,25.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,81-6,99 (m), 6,47 (dd,  $J = 5,3$  y  $1,8$  Hz), 6,22 (dd,  $J = 5,3$  y  $1,8$  Hz), 3,41 (s), 3,39 (s), 2,40 (s), 2,38 (s), 2,37 (s), 2,33 (s), 1,20-1,38 (m), 0,99-1,20 (m), 0,63-0,78 (m), 0,26-0,37 (m), 0,24 (t,  $J = 6,8$  Hz).

- 10 Rac-dicloruro de 1,1-silolanodiil-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio (13)



- 15 A una disolución de 9,53 g (25,7 mmol) de 1,1-bis(4,7-dimetil-1*H*-inden-1-il)silolano en 250 ml de éter enfriado hasta  $-78^{\circ}\text{C}$ , se añadieron 20,6 ml (51,5 mmol) de  $^n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La disolución naranja clara resultante se enfrió hasta  $-50^{\circ}\text{C}$ , y se añadieron 11,95 g (25,7 mmol) de  $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ . La mezcla de reacción se agitó durante 24 h y después se evaporó a sequedad. El residuo se trató con 200 ml de tolueno caliente. La mezcla caliente obtenida se filtró a través de una frita de vidrio (G4). El filtrado se evaporó hasta 100 ml y se calentó para disolver el precipitado. Los cristales precipitados de esta disolución durante 3 h a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 7,80 g (49%) de dicloruro de *rac*-hafnoceno. La segunda cosecha de cristales se obtuvo a partir de las aguas madres después de su evaporación hasta aprox. 40 ml seguido de cristalización durante una noche a  $-30^{\circ}\text{C}$ . Este procedimiento dio 1,76 g de una mezcla de aprox. 4 a 1 de complejos *rac* y *meso*. Así, el rendimiento total de *rac*- y *meso*-dicloruros de hafnoceno aislados en esta síntesis fue 9,56 g (60%). Anal. calc. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{HfSi}$ : C, 50,53; H, 4,57. Encontrado: C, 50,45; H, 4,68.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  6,96 (d,  $J = 3,3$  Hz, 2H), 6,95 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 6,79 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 6,14 (d,  $J = 3,3$  Hz, 2H), 2,57 (s, 6H), 2,34 (s, 6H), 2,17-2,29 (m, 2H), 1,74-1,91 (m, 4H), 1,61-1,74 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  133,40, 132,47, 132,05, 128,32, 127,55, 126,41, 118,74, 118,44, 92,36, 27,44, 24,10, 19,33, 17,66.
- 20
- 25

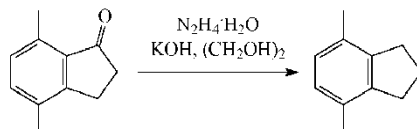
Ejemplo 14: Síntesis de *rac*-1,1-silolanodiil-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio dimetilo, llamado también *rac*-ciclotetrametilensililen-bis[4,7-dimetilinden-1-il]hafnio dimetilo (14)



- 30 A una suspensión de 3,10 g (5,04 mmol) de *rac*-dicloruro de silolanodiil-bis[ $\eta^5$ -4,7-dimetil-1*H*-inden-1-il]hafnio (13) en 75 ml de tolueno enfriado hasta  $-30^{\circ}\text{C}$ , se añadieron en una porción 10,0 ml (21,1 mmol, 2,11 eq.) de bromuro de metilmagnesio 2,11 M en éter, y la mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la mezcla de reacción se evaporó hasta aprox. 40 ml, se filtró a través de una frita de vidrio (G4), y finalmente se evaporó hasta aprox. 25 ml. Los cristales precipitados de esta disolución durante 12 h a  $-30^{\circ}\text{C}$  se recogieron, se lavaron con 2 x 5 ml de *n*-hexano frío ( $-30^{\circ}\text{C}$ ), y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 2,47 g (85%) de *rac*-silolanodiilbis[ $\eta^5$ -4,7-dimetilinden-1-il]hafnio dimetilo. Anal. calc. para  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{HfSi}$ : C, 58,27; H, 5,94. Encontrado: C, 58,43; H, 6,12.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,88 (d,  $J = 3,5$  Hz, 2H), 6,85 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 6,64 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 5,77 (d,  $J = 3,5$  Hz, 2H), 2,38 (s, 6H), 2,32 (s, 6H), 2,03-2,15 (m, 2H), 1,58-1,72 (m, 2H), 1,38-1,58 (m, 4H), -1,79 (s, 6H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  132,21, 131,98, 129,14, 126,05, 125,74, 124,06, 118,45, 111,50, 86,49, 40,32, 26,96, 23,65, 19,30, 17,14.
- 35
- 40

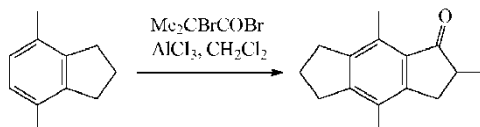
Ejemplo 15: Síntesis de rac-dicloruro de 1,1-silolanodil-bis[4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il]hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis[4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il]hafnio (15)

## 4,7-Dimetilindano



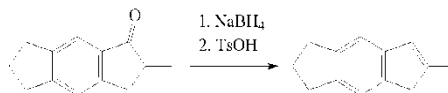
- 5 Una mezcla de 124 g (2,21 mol) de KOH, 91,4 g (570,5 mmol) de 4,7-dimetilindan-1-ona, y 102 ml de hidrato de hidrazina en 1.100 ml de etilenglicol se llevó a reflujo durante 5 h. Después, el condensador de reflujo se reemplazó por un cabezal de destilación Claisen con condensador, y una mezcla de agua, hidrato de hidrazina, el producto del título y etilenglicol se destiló hasta que la temperatura de destilación alcanzó 195°C. Al residuo enfriado hasta la temperatura ambiente, se añadieron 300 ml de etilenglicol, la segunda porción de 2,2-dimetilindan-1-ona (182,5 g, 1,139 mol), e hidrato de hidrazina (144 ml), y el procedimiento de reducción se repitió como se describió anteriormente. El destilado combinado se diluyó con 1.000 ml de agua, y el producto bruto se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con HCl 1 M, se secó sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro, se hizo pasar a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 um), y el filtrado obtenido se evaporó a sequedad para dar un líquido ligeramente amarillento. Este líquido se destiló a vacío para dar 68,1 g (82%) de 4,7-dimetilindano como un líquido incoloro, p.eb. 88-90°C/1,33 kPa (10 mm Hg). Anal. calc. para C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>: C, 90,35; H, 9,65. Encontrado: C, 90,47; H, 9,50. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,86 (s, 2H), 2,82 (t, J = 7,6 Hz, 4H), 2,21 (s, 6H), 2,05 (quint, J = 7,6 Hz, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 142,53, 130,84, 126,99, 31,62, 24,17, 18,86.

## 2,4,8-Trimetil-3,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1(2H)-ona



- 20 A una suspensión de 333 g (2,5 mol) de AlCl<sub>3</sub> en 300 ml de diclorometano enfriado hasta -30°C, se añadieron durante 30 min 223 g (970 mmol) de bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo y una disolución de 137,8 g (942 mmol) de indano en 250 ml de diclorometano. Después se retiró el baño de enfriamiento, y esta disolución se agitó durante 5 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en 2 kg de hielo machacado, la capa orgánica se separó, y la capa de agua se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso, se secó sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro, se hizo pasar a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 um), y el filtrado se evaporó a sequedad para dar una masa gris semicristalina. Esta masa se destiló a vacío para dar 159,1 g (79%) de 2,4,8-trimetil-3,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1(2H)-ona como un aceite ligeramente verdoso (p.eb. 175-180°C/266,6 Pa (2 mm Hg) que cristalizó rápidamente a temperatura ambiente. Anal. calc. para C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O: C, 84,07; H, 8,47. Encontrado: C, 84,22; H, 8,26. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 3,19 (dd, J = 16,9 y 8,1 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,90 (t, J = 7,8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub> en indano), 2,88 (t, J = 7,8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub> en indano), 2,66 (m, 1H, 2-H), 2,54 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>), 2,49 (dd, J = 16,9 y 3,3 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,19 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2,12 (quint, J = 7,8 Hz, CH<sub>2</sub> en indano), 1,29 (d, J = 7,3, 3H, 2-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 210,63, 152,07, 149,99, 143,11, 132,07, 131,26, 127,72, 42,69, 32,95, 32,01, 30,75, 24,56, 16,75, 14,42, 14,33.

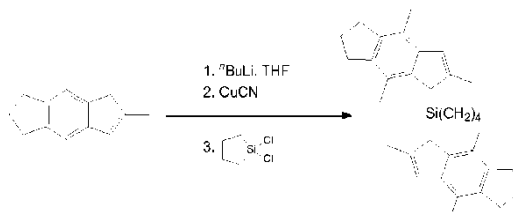
## 4,6,8-Trimetil-1,2,3,5-tetrahydro-s-indaceno



- 35 A una disolución de 77,6 g (362 mmol) de 2,4,8-trimetil-3,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1(2H)-ona en 400 ml de THF enfriada hasta 5°C, se añadieron 20,6 g (545 mmol) de NaBH<sub>4</sub>. A continuación, se añadieron gota a gota 200 ml de metanol a esta mezcla agitada vigorosamente durante aprox. 5 h a 5°C. La mezcla resultante se agitó durante 3 h a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad, el residuo se repartió entre 500 ml de diclorometano y 500 ml de HCl 2 M. La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar una masa sólida blanca. A una disolución de esta masa en 1.000 ml de tolueno se añadió 1 g de TsOH, y esta mezcla se llevó a reflujo con un cabezal Dean-Stark durante 20 min, después se enfrió hasta la temperatura ambiente usando un baño de agua. La mezcla de reacción se lavó mediante K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso al 10%. La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y después se hizo pasar a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 um). Esta almohadilla de gel de sílice se lavó adicionalmente mediante 100 ml de diclorometano. El eluido orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar una masa sólida amarillenta. Esta última se recrystalizó desde 200 ml de n-hexano (caliente → r.t. → 0°C → -30°C,

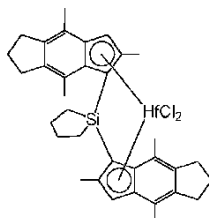
durante una noche). Este procedimiento dio 58,2 g (81%) de 4,6,8-trimetil-1,2,3,5-tetrahidro-s-indaceno como un polvo cristalino fino blanco. Anal. calc. para C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>: C, 90,85; H, 9,15. Encontrado: C, 90,99; H, 9,27. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,56 (q, J = 1,3 Hz, 1H, 3-H), 3,16 (s, 2H, 1-CH<sub>2</sub>), 2,86 (br. t, J = 7,3 Hz, 4H, dos CH<sub>2</sub> en indano), 2,27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,09 (quint, J = 7,3 Hz, CH<sub>2</sub> en indano). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 144,10, 142,84, 141,08, 140,34, 138,51, 125,76, 125,54, 122,21, 41,55, 31,58, 31,43, 24,91, 17,00, 15,61, 15,36.

1,1-Bis(2,4,8-trimetil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)silolano



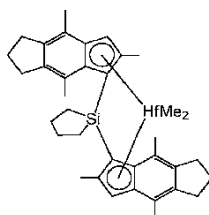
A una disolución de 7,78 g (39,2 mmol) de 4,6,8-trimetil-1,2,3,5-tetrahidro-s-indaceno en 250 ml de THF enfiada hasta -78°C, se añadieron en una porción 15,7 ml (39,3 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. Esta mezcla se agitó durante 5 h a temperatura ambiente, después la disolución naranja clara resultante se enfrió hasta -50°C, y se añadieron 0,88 g (9,82 mmol, 25%) de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 30 min a -25°C, después se añadieron en una porción 3,04 g (19,6 mmol) de 1,1-diclorosilolano. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Esta disolución se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente mediante 3 x 75 ml de diclorometano. El eluido combinado se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en una mezcla de hexanos-diclorometano (1:1, vol.), y la disolución obtenida se filtró a través de una frita de vidrio (G3). El polvo amarillento obtenido se trituroó con 30 ml de hexanos, después se retiró por filtración, y se secó a vacío. Este procedimiento dio 8,10 g (86%) de 1,1-bis(2,4,8-trimetil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)silolano como un polvo blanco. Anal. calc. para C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>Si: C, 85,29; H, 8,84. Encontrado: C, 85,40; H, 9,14. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,60 (s), 6,54 (s), 3,37 (s), 2,69-2,91 (m), 2,29 (s), 2,24 (s), 1,99-2,12 (m), 2,00 (s), 1,87 (s), 1,11-1,21 (m), 0,98-1,11 (m), 0,84-0,95 (m), 0,65-0,80 (m), 0,42-0,59 (m), 0,20-0,33 (m).

rac-dicloruro de 1,1-silolanodiil-bis[4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il]hafnio, llamado también rac-dicloruro de ciclotetrametilensililen-bis[4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il]hafnio (15)

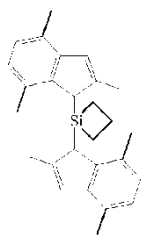


A una suspensión de 3,92 g (8,19 mmol) de 1,1-bis(2,4,8-trimetil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)silolano en 200 ml de éter enfiada hasta -78°C, se añadieron en una porción 6,60 ml (16,5 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente: el prolígando se disolvió gradualmente por completo, después se formó un nuevo precipitado blanco. La mezcla resultante se enfrió hasta -50°C, y se añadieron 2,63 g (8,21 mmol) de HfCl<sub>4</sub>. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h dando como resultado una disolución naranja clara con mucho precipitado amarillo. La mezcla resultante se evaporó a sequedad, y el residuo se trató con 200 ml de tolueno caliente. Esta mezcla caliente se filtró a través de una frita de vidrio (G4). Los cristales precipitados del filtrado se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 0,94 g de rac-dicloruro de hafnoceno. La segunda cosecha de cristales se obtuvo de las aguas madres por evaporación hasta aprox. 50 ml seguido de cristalización durante una noche a -30°C. Este procedimiento dio 1,02 g de rac-hafnoceno. Así, el rendimiento total del complejo aislado en esta síntesis fue 1,96 g (33%). Anal. calc. para C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>HfSi: C, 56,24; H, 5,55. Encontrado: C, 56,42; H, 5,51. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,70 (s, 2H), 3,00-3,15 (m, 2H), 2,73-3,00 (m, 6H), 2,49 (s, 6H), 2,17-2,28 (m, 4H), 2,23 (s, 6H), 2,21 (s, 6H), 1,97-2,13 (m, 4H), 1,80-1,96 (m, 2H), 1,46-1,63 (m, 2H).

Ejemplo 16: Síntesis de rac-1,1-silolanodiil-bis[4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il]hafnio dimetilo, llamado también rac-ciclotetrametilensililen-bis[4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il]hafnio dimetilo (16)

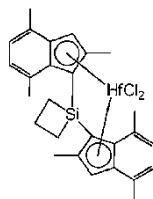


- 5 A una suspensión de 350 mg (0,48 mmol) de *rac*-dicloruro de 1,1-silolanodiil-bis[ $\eta^5$ -4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il]hafnio (15) en una mezcla de 30 ml de tolueno y 10 ml de éter enfriada hasta  $-30^{\circ}\text{C}$ , se añadió en una porción 1,00 ml (2,11 mmol) de bromuro de metilmagnesio 2,11 M en éter, y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. Después, la mezcla de reacción se evaporó hasta aprox. 20 ml, se filtró a través de una frita de vidrio (G4), y el filtrado se evaporó a sequedad. Este procedimiento dio 225 mg (68%) de complejo racémico contaminado con aprox. 2% de forma *meso*. Anal. calc. para  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{HfSi}$ : C, 63,09; H, 6,77. Encontrado: C, 69,21; H, 6,83.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,63 (s, 2H), 2,84-3,08 (m, 4H), 2,78 (t,  $J = 7,5$  Hz, 4H), 2,43 (s, 6H), 2,26 (s, 6H), 2,10-2,22 (m, 4H), 1,94-2,10 (m, 4H), 2,02 (s, 6H), 1,72-1,87 (m, 2H), 1,31-1,47 (m, 2H), -1,56 (s, 6H).
- 10 Ejemplo 17: Síntesis de *rac*-dicloruro de 1,1-siletanodiil-bis[2,4,7-trimetilinden-1-il]hafnio, llamado también dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis[2,4,7-trimetilinden-1-il]hafnio (17)

1,1-Bis(2,4,7-trimetil-1*H*-inden-1-il)siletano

- 15 A una disolución de 7,50 g (47,0 mmol) de 2,4,7-trimetil-1*H*-indeno en 150 ml de éter enfriada hasta  $0^{\circ}\text{C}$ , se añadieron 19,0 ml (47,0 mmol) de  $n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 30 ml de THF, la mezcla obtenida se enfrió hasta  $-60^{\circ}\text{C}$ , y se añadieron 0,42 g (4,70 mmol) de  $\text{CuCN}$ . Esta mezcla se dejó calentar hasta  $-30^{\circ}\text{C}$ , se agitó durante 2 h a esta temperatura, después se enfrió hasta  $-60^{\circ}\text{C}$ , y se añadieron 3,31 g (23,5 mmol) de 1,1-diclorosiletano. La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se añadieron 100 ml de agua, y la capa orgánica se separó. La capa acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexanos). Rendimiento 3,20 g (36%) de un aceite amarillo de una mezcla de aprox. 1 a 1 de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{Si}$ : C, 84,31; H, 8,39. Encontrado: C, 84,10; H, 8,47.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,87-6,90 (m), 6,73-6,78 (m), 6,65 (s), 6,62 (s), 3,39 (s), 3,38 (s), 2,35 (s), 2,32 (s), 2,24 (s), 2,06 (s), 1,81 (s), 1,48 (m), 1,34 (m), 0,86-1,01 (m).
- 20
- 25

*rac*-dicloruro de 1,1-siletanodiil-bis[2,4,7-trimetilinden-1-il]hafnio, llamado también dicloruro de ciclotrimetilensililen-bis[2,4,7-trimetilinden-1-il]hafnio (17)



- 30 A una disolución de 3,27 g (8,50 mmol) de 1,1-bis(2,4,7-trimetil-1*H*-inden-1-il)siletano en 85 ml de éter enfriada hasta  $-60^{\circ}\text{C}$ , se añadieron en una porción 6,80 ml (17,0 mmol) de  $n\text{BuLi}$  2,5 M en hexanos. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La disolución roja clara resultante se enfrió hasta  $-60^{\circ}\text{C}$ , y se añadieron 2,73 g (8,52 mmol) de  $\text{HfCl}_4$ . La mezcla de reacción se agitó durante 24 h dando como resultado una disolución amarilla clara con mucho precipitado amarillo. La mezcla obtenida se evaporó a sequedad, y el residuo se trató con 200 ml de tolueno caliente. Esta mezcla caliente se filtró a través de una frita de vidrio (G4). El filtrado se evaporó hasta aprox. 50 ml y se retiró por filtración un precipitado amarillo. Los cristales precipitados de la disolución del filtrado obtenido durante una noche a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 198 mg de *meso*-hafnoceno. El precipitado amarillo en el filtro que quedó después de la primera cristalización se trató con 100 ml de tolueno caliente. La mezcla caliente obtenida se filtró a través de una frita de vidrio (G4). El procedimiento descrito anteriormente se repitió dos veces, usando cada vez 100 ml de tolueno caliente. El filtrado combinado se evaporó hasta 10 ml. Los cristales amarillos precipitados de esta disolución durante una noche a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 415 mg de *rac*-dicloruro de hafnoceno. *Meso*-dicloruro de siletanodiil-bis[ $\eta^5$ -2,4,7-trimetil-1*H*-inden-1-il]hafnio:
- 35
- 40

Anal. calc. para  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{HfSi}$ : C, 51,31; H, 4,78. Encontrado: C, 51,44; H, 7,90.

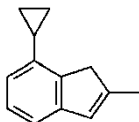
- 45  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,80 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 6,76 (s, 2H), 6,61 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 2,61-2,74 (m, 2H), 2,66 (s, 6H), 2,51 (s, 6H), 2,31 (s, 6H), 2,19-2,39 (m, 4H). *Rac*-dicloruro de siletanodiil-bis[ $\eta^5$ -2,4,7-trimetil-1*H*-inden-1-il]hafnio:

Anal. calc. para  $C_{27}H_{30}Cl_2HfSi$ : C, 51,31; H, 4,78, Encontrado: C, 51,39; H, 4,69.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,00 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 6,82 (s, 2H), 6,77 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 2,59-2,72 (m, 2H), 2,59 (s, 6H), 2,32 (s, 6H), 2,25 (s, 6H), 2,22-2,37 (m, 2H), 2,07-2,20 (m, 2H).

Ejemplo 18: Síntesis de *rac*-dicloruro de tetrametilsililen-bis[4-ciclopropil-2-metilinden-1-il]hafnio (18)

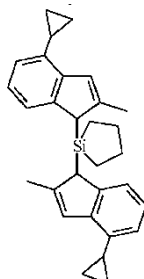
5

7-Ciclopropil-2-metil-1*H*-indeno

10

15

Una mezcla de 2,00 g (9,57 mmol) de 4/7-bromo-2-metil-1*H*-indeno, 0,11 g (0,19 mmol) de  $Pd(dba)_2$ , 0,077 g (0,38 mmol) de  $tBu_3P$ , y 15 ml de THF se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente, y después se añadieron 21,7 ml (14,4 mmol) de  $^oPrMgBr$  0,66 M en THF durante 5 minutos. La mezcla obtenida se agitó durante 12 h a  $60^\circ C$  y después se vertió en 50 ml de  $NH_4Cl$  acuoso. La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con 3 x 20 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se lavó con 30 ml de salmuera, se secó sobre  $Na_2SO_4$ , y se evaporó a sequedad. El producto bruto se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu m$ ; eluyente: hexanos). Rendimiento 1,55 g (95%) de un aceite incoloro. Calcd. para  $C_{13}H_{14}$ : C, 91,71; H, 8,29. Encontrado: C, 91,60; H, 8,43.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,14 (m, 1H, 5-H en indenilo), 7,07 (m, 1H, 4-H en indenilo), 6,64 (m, 1H, 7-H en indenilo), 6,49 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,35 (s, 2H, 1,1-H en indenilo), 2,18 (m, 3H, Me), 1,94 (m, 1H, 1-H en  $^oPr$ ), 0,94 (m, 2H, 2,3-H en  $^oPr$ ), 0,73 (m, 2H, 2',3'-H in  $^oPr$ ).

1,1-Bis(4-ciclopropil-2-metil-1*H*-inden-1-il)silolano

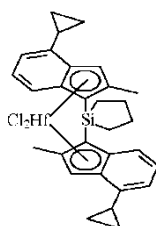
20

25

30

A una disolución de 5,40 g (32,0 mmol) de 7-ciclopropil-2-metil-1*H*-indeno en 100 ml de éter enfriada hasta  $0^\circ C$ , se añadieron 12,8 ml (32,0 mmol) de  $^nBuLi$  2,5 M en hexanos. Esta mezcla se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, y después se añadieron 11 ml de THF. La mezcla obtenida se enfrió hasta  $-60^\circ C$ , y se añadieron 0,14 g (1,60 mmol) de  $CuCN$ . Después, esta mezcla se calentó hasta  $-30^\circ C$ , se agitó durante 30 minutos a esta temperatura, se enfrió hasta  $-60^\circ C$ , y se añadieron 2,10 ml (16,0 mmol) de 1,1-diclorosilolano. La mezcla resultante se agitó durante 24 h a temperatura ambiente, y después se añadieron 40 ml de agua. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se secó sobre  $Na_2SO_4$  y después se evaporó a sequedad. El producto bruto se purificó por cromatografía de desarrollo rápido sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu m$ ; eluyente: hexanos-diclorometano = 10:1, vol.). Rendimiento 4,73 g (70%) de un aceite amarillo de una mezcla de compuestos *rac* y *meso*. Calcd. para  $C_{30}H_{34}Si$ : C, 85,25; H, 8,11. Encontrado: C, 85,39; H, 8,27.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,19 (m), 6,93-7,03 (m), 6,83 (m), 6,75-6,78 (m), 3,37 (s), 3,35 (s), 2,16 (s), 2,04-2,10 (m), 1,30-1,35 (m), 1,12-1,19 (m), 1,04-1,10 (m), 0,86-0,95 (m), 0,70-0,77 (m), 0,62-0,68 (m), 0,48-0,58 (m), 0,38 (m).

*rac*-dicloruro de ciclotetrametilsililen-bis[4-ciclopropil-2-metilinden-1-il]hafnio (18)



35

A una disolución de 1,60 g (3,78 mmol) de 1,1-bis(4-ciclopropil-2-metil-1*H*-inden-1-il)silolano en 50 ml de éter enfriada hasta  $0^\circ C$ , se añadieron 3,05 ml (7,56 mmol) de  $^nBuLi$  2,5 M en hexanos. Esta mezcla se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta  $-50^\circ C$ , y se añadieron 1,75 g (3,78 mmol) de  $HfCl_4(THF)_2$ . La mezcla obtenida se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se filtró a través de una fritada de vidrio (G4). El precipitado se vertió en 100 ml de tolueno caliente, y la suspensión caliente formada se filtró a través

de una almohadilla de Celite. El filtrado se concentró a vacío hasta 70 ml. Los cristales precipitados de esta disolución a temperatura ambiente se recogieron y se secaron a vacío. El polvo cristalino obtenido (de hecho, una mezcla de aprox. 1 a 1 de complejos *rac* y *meso*) se recrystalizó desde 180 ml de tolueno-éter (2:1, vol.) para dar 0,51 g (20%) de complejo *rac* puro como un material cristalino amarillo. Calcd. para  $C_{30}H_{32}Cl_2HfSi$ : C, 53,77; H, 4,81. Encontrado: C, 53,54; H, 4,69.  $^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  7,46 (m, 2H, 7-H en indenilo), 6,87-6,94 (m, 4H, 5,6-H en indenilo), 6,83 (m, 2H, 3-H en indenilo), 2,28 (s, 6H, 2-Me), 2,11 (m, 2H, 3/3'-H en silolano), 1,87-2,01 (m, 8H, 1-H en  $^oPr$ , 2,2'-H y 3/3'-H en silolano), 0,81-0,93 (m, 6H, 2/3-H en  $^oPr$ ), 0,67-0,73 (m, 2H, 2/3-H en  $^oPr$ ).

Los compuestos comparativos usados en los siguientes ejemplos de polimerización incluyen: *rac*-( $PhC_2H_4$ )<sub>2</sub>Si(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> (Catalizador ID en las tablas 4a y 4b, C-A), *rac*-( $n-C_6H_{13}$ )<sub>2</sub>Si[4,7-Me<sub>2</sub>Ind]<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> (Catalizador ID en las tablas 4a y 4b, C-B), *rac*-(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>[4,7-Me<sub>2</sub>Ind]<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> (Catalizador ID en las tablas 4a y 4b, C-C), *rac*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>[5-t-Bu-7-MeInd]<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> (Catalizador ID en las tablas 4a y 4b, C-D), *rac*-Me<sub>2</sub>Si[2-Me-4-PhInd]<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> (Catalizador ID en las tablas 4a y 4b, C-E),

en donde Ind = indenilo, Me = metilo,  $n-C_6H_{13}$  = n-hexilo, Ph = fenilo,  $PhC_2H_4$  = fenetilo, tBu = terc-butilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> = etileno.

### 15 Ejemplos de polimerización

Las disoluciones de los precatalizadores (Compuestos 1 a 18, preparados anteriormente, o compuestos comparativos C-A a C-E) se prepararon usando tolueno (ExxonMobil Chemical-anhidro, almacenado en N<sub>2</sub>) (98%). Las disoluciones de los precatalizadores fueron típicamente 0,5 mmol/l. Cuando se apunta, algunos precatalizadores fueron prealquilados usando triisobutilaluminio (TiBAI, puro, AkzoNobel); la prealquilación se realizó disolviendo primero el precatalizador en la cantidad apropiada de tolueno, y añadiendo después 20 equivalentes de TiBAI de tal modo que la disolución de precatalizador final fue 0,5 mmol de precatalizador/l y 10 mmol de TiBAI/l.

Los disolventes, tolueno de calidad polimerización y/o isohexanos fueron suministrados por ExxonMobil Chemical Co. y se purifican haciéndolos pasar a través de una serie de columnas: dos cilindros Oxyclear de 500 cc en serie de Labclear (Oakland, Calif.), seguido de dos columnas de 500 cc en serie rellenas con tamices moleculares de 3 Å (8-malla 12; Aldrich Chemical Company), y dos columnas de 500 cc en serie rellenas con tamices moleculares de 5 Å secos (malla 8-12; Aldrich Chemical Company).

El 1-octeno (98%) (Aldrich Chemical Company) se secó por agitación sobre NaK durante una noche, seguido de filtración a través de alúmina básica (Aldrich Chemical Company, Brockman Basic 1). El 1-deceno se purificó mezclando 1 litro de materia prima no tratada con 20 gramos de tamiz molecular 13X activado, (que se activó por calcinación a 200°C durante al menos cuatro horas en una corriente de gas nitrógeno seco de purga), y 10 gramos de catalizador Oxi-Clear (adquirido en Altech Associates, Inc o Deerfield, Ill. 60115) durante al menos dos días dentro de una caja de guantes en una atmósfera inerte seca de nitrógeno. El tamiz molecular y el catalizador de desoxigenación se retiraron después por filtración en la caja de guantes para proporcionar 1-deceno purificado. Alternativamente, las alimentaciones se purificaron haciéndolas pasar a través de un lecho de tamiz molecular 13X activado en solitario en atmósfera de nitrógeno.

Se usó etileno de calidad polimerización, se purificó adicionalmente haciéndolo pasar a través de una serie de columnas: cilindro Oxyclear de 500 cc de Labclear (Oakland, Calif.) seguido de una columna de 500 cc rellena con tamices moleculares de 3 Å secos (malla 8-12; Aldrich Chemical Company), y una columna de 500 cc rellena con tamices moleculares de 5 Å secos (malla 8-12; Aldrich Chemical Company).

Se usó propileno de calidad polimerización, y se purificó adicionalmente haciéndolo pasar a través de una serie de columnas: cilindro Oxyclear de 2.250 cc Labclear, seguido de una columna de 2.250 cc rellena con tamices moleculares de 3 Å (malla 8-12; Aldrich Chemical Company), después dos columnas de 500 cc en serie rellenas con tamices moleculares de 5 Å (malla 8-12; Aldrich Chemical Company), después una columna de 500 cc rellena con Selexsorb CD (BASF), y finalmente una columna de 500 cc rellena con Selexsorb COS (BASF).

La activación de los precatalizadores fue mediante metilalumoxano (MAO, 10% en peso en tolueno, Albemarle Corp.), tetraquis(perfluorofenil)borato de dimetilanilinio (Boulder Scientific y Albemarle Corp) o bien tetraquis(perfluoronaftil)borato de dimetilanilinio (Albemarle Corp). El MAO se usó como una disolución en tolueno de 0,5% en peso o 1,0% en peso. Los micromoles de MAO reportados en la sección experimental están basados en los micromoles de aluminio en el MAO. El peso fórmula del MAO es 58,0 gramos/mol. El tetraquis(perfluorofenil)borato de dimetilanilio y el tetraquis(perfluoronaftil)borato de dimetilanilinio se usaron típicamente como una disolución de 5 mmol/l en tolueno.

Para ejecuciones de polimerizaciones usando tetraquis(perfluorofenil)borato de dimetilanilinio o tetraquis(perfluoronaftil)borato de dimetilanilinio, también se usó tri-n-octilaluminio (TnOAI, Neat, AkzoNobel) como depurador antes de la introducción del activador y el precatalizador en el reactor. El TnOAI se usó típicamente como una disolución de 5 mmol/l en tolueno.

## Descripción y preparación del reactor:

Las polimerizaciones se realizaron en una caja de guantes con atmósfera inerte ( $N_2$ ) usando autoclaves equipados con un calentador externo para el control de la temperatura, insertos de vidrio (volumen interno del reactor=23,5 ml para ejecuciones de  $C_2$ ,  $C_2/C_8$ ,  $C_2/C_{10}$ ,  $C_{10}$ , y  $C_8$ ; 22,5 ml para ejecuciones de  $C_3$  y  $C_2/C_3$ ), entradas de septo, suministro regulado de nitrógeno, etileno y propileno, y equipado con agitadores mecánicos PEEK desechables (800 RPM). Los autoclaves se prepararon purgando con nitrógeno seco a 110°C o 115°C durante 5 horas y después a 25°C durante 5 horas.

## Polimerización de etileno (PE) o copolimerización de etileno/1-octeno (EO):

El reactor se preparó como se describió anteriormente, y después se purgó con etileno. Para ejecuciones activadas con MAO, se añadieron tolueno, 1-octeno (100  $\mu$ l cuando se usó), y activador (MAO) por medio de una jeringuilla a temperatura ambiente y presión atmosférica. Después el reactor se llevó a la temperatura del procedimiento (80°C) y se cargó con etileno a la presión del procedimiento (618,5 kPa = 75 psig o 1480,3 kPa = 200 psig) mientras se agitaba a 800 RPM. Después se añadió al reactor la disolución del precatalizador por medio de una jeringuilla en las condiciones del procedimiento. Para ejecuciones activadas con tetraquisperfluorofenilborato de dimetilaniolinio, se añadieron tolueno, 1-octeno (100  $\mu$ l o 200  $\mu$ l cuando se usó) y depurador (TnOAl, 0,5  $\mu$ mol) por medio de una jeringuilla a temperatura ambiente y presión atmosférica. Después el reactor se llevó a la temperatura del procedimiento (80°C) y se cargó etileno a la presión del procedimiento (618,5 kPa = 75 psig o 1.480,3 kPa = 200 psig) mientras se agitaba a 800 RPM. La disolución del activador, seguido de la disolución del precatalizador, se inyectó por medio de una jeringuilla al reactor en las condiciones del procedimiento. El etileno se dejó entrar (mediante el uso de válvulas solenoides controladas por ordenador) en los autoclaves durante la polimerización para mantener la presión manométrica del reactor (+/-13,79 kPa, o +/-2 psig). La temperatura del reactor se monitorizó y se mantuvo típicamente dentro de +/-1°C. Las polimerizaciones se detuvieron mediante la adición de una mezcla gaseosa de aproximadamente 344,7 kPa (50 psi) de  $O_2/Ar$  (5% en moles de  $O_2$ ) al autoclave durante aproximadamente 30 segundos. Las polimerizaciones se inactivaron después de que se hubo añadido una cantidad acumulativa predeterminada de etileno (valor de inactivación máximo en kPa) o durante un tiempo máximo de polimerización de 30 minutos (tiempo de inactivación máximo). Después de eso, los reactores fueron enfriados y purgados. Los polímeros fueron aislados después de retirar el disolvente a vacío. Los rendimientos reportados incluyen el peso total del polímero y el catalizador residual. La actividad del catalizador se reporta como gramos de polímero por mmol de compuesto de metal de transición por hora de tiempo de reacción (g/mmol·h). Las ejecuciones de polimerización de etileno se resumen en la Tabla 1, y las ejecuciones de la copolimerización de etileno/1-octeno se resumen en las Tablas 2a y 2b.

## Copolimerización de etileno/1-deceno (ED):

El reactor se preparó como se describió anteriormente, y después se purgó con etileno. El tolueno (4,0 ml), 1-deceno (1,0 ml) y depurador (TnOAl, 1,0  $\mu$ mol) se añadieron por medio de una jeringuilla a temperatura ambiente y presión atmosférica. Después el reactor se llevó a la temperatura del procedimiento ( $T = 80, 100$  o  $120^\circ C$ ) y se cargó con etileno a la presión del procedimiento (446,1 kPa = 50 psig) mientras se agitaba a 800 RPM. La disolución del activador, seguido de la disolución del precatalizador, se inyectó al reactor por medio de una jeringuilla en las condiciones del procedimiento. El etileno se dejó entrar (mediante el uso de válvulas solenoides controladas por ordenador) en los autoclaves durante la polimerización para mantener la presión manométrica del reactor (+/-13,79 kPa, o +/-2 psig). La temperatura del reactor se monitorizó y se mantuvo típicamente dentro de +/-1°C. Las polimerizaciones se detuvieron mediante la adición de una mezcla gaseosa de aproximadamente 344,7 kPa (50 psi) de  $O_2/Ar$  (5% en moles de  $O_2$ ) al autoclave durante aproximadamente 30 segundos. Las polimerizaciones se inactivaron después de que se hubo añadido una cantidad acumulativa predeterminada de etileno (un valor de inactivación máx. de 137,9 kPa (20 psi) o durante un tiempo de polimerización máximo de 30 minutos. Los reactores fueron enfriados y purgados. Los polímeros fueron aislados después de retirar el disolvente a vacío. El tiempo de polimerización real (tiempo de inactivación) y los rendimientos se reportan en la Tabla 3. Los rendimientos reportados incluyen el peso total del polímero y el catalizador residual. La actividad del catalizador se reporta como gramos de polímero por mmol de compuesto de metal de transición por hora de tiempo de reacción (g/mmol·h).

## Polimerización de propileno (PP):

El reactor se preparó como se describió anteriormente, después se calentó hasta 40°C, y después se purgó con gas propileno a presión atmosférica. Para ejecuciones activadas con MAO, se añadieron tolueno o isohexano, MAO, y propileno líquido (1,0 ml) por medio de una jeringuilla. Después se calentó el reactor hasta la temperatura del procedimiento (70°C o 100°C) mientras se agitaba a 800 RPM. La disolución del precatalizador se añadió por medio de una jeringuilla con el reactor en las condiciones del procedimiento. Para ejecuciones activadas con tetraquisperfluorofenilborato de dimetilaniolinio o tetraquisperfluoronaftilborato de dimetilaniolinio, se añadieron isohexanos, propileno líquido (1,0 ml) y depurador (TnOAl, 0,5  $\mu$ mol) por medio de una jeringuilla. Después se llevó el reactor a la temperatura del procedimiento (70°C o 100°C) mientras se agitaba a 800 RPM. La disolución del activador, seguido de la disolución del precatalizador, se inyectaron al reactor por medio de una jeringuilla en las condiciones del procedimiento. La temperatura del reactor se monitorizó y se mantuvo típicamente dentro de +/-1°C. Las polimerizaciones se detuvieron mediante la adición de una mezcla gaseosa de aproximadamente 344,7 kPa (50

psi) de O<sub>2</sub>/Ar (5% en moles de O<sub>2</sub>) al autoclave durante aproximadamente 30 segundos. Las polimerizaciones se inactivaron en base a una pérdida de presión de aproximadamente 55,2-137,9 kPa (8-20 psi) (valor de inactivación máx. en psi) o durante un tiempo de polimerización máximo de 30 minutos para los experimentos enumerados en la Tabla 5a, o para un tiempo de polimerización máximo de 45 minutos para los experimentos enumerados en la Tabla 4a. Los reactores fueron enfriados y purgados. Los polímeros fueron aislados después de retirar el disolvente a vacío. Se reportan el tiempo de inactivación real (s) y el valor máx. de inactivación (psi). Los rendimientos reportados incluyen el peso total del polímero y el catalizador residual. La actividad del catalizador se reporta como gramos de polímero por mmol de compuesto de metal de transición por hora de tiempo de reacción (g/mmol·h). Se reportan ejemplos de homopolimerización de propileno en las Tablas 4a y 4b (N° de Ej. partiendo de PP o CPP solamente) y en las Tablas 5a y 5b.

#### Copolimerización de etileno-propileno (EP):

El reactor se preparó como se describió anteriormente, después se calentó hasta 40°C, y después se purgó con gas etileno a presión atmosférica. La presión de etileno enumerada (10, 20, 40, 60 o 80 psid) se añadió después al reactor. Los isohexanos y el depurador (TnOAl, 0,5 μmol) se añadieron por medio de una jeringuilla. Después se iniciaron los agitadores y se mantuvieron a 800 RPM. Después se inyectó propileno líquido (1,0 ml) en el reactor. Después el reactor se llevó a la temperatura del procedimiento (70°C). La disolución del activador, seguido de la disolución del precatalizador, se inyectó al reactor por medio de una jeringuilla en las condiciones del procedimiento. La temperatura del reactor se monitorizó y se mantuvo típicamente dentro de +/-1°C. Las polimerizaciones se detuvieron mediante la adición de aproximadamente 344,7 kPa (50 psi) de O<sub>2</sub>/Ar (5% en moles de O<sub>2</sub>) a los autoclaves durante aproximadamente 30 segundos. Las polimerizaciones se inactivaron en base a una pérdida de presión de aproximadamente 68,9-137,9 kPa (10-20 psi) o durante un tiempo de polimerización máximo de 45 minutos. Los reactores fueron enfriados y purgados. El polímero fue aislado después de retirar el disolvente a vacío. El tiempo de inactivación (s) y el valor máx. de inactivación (psi) se reportan en las Tablas 4a para cada ejecución. Los rendimientos reportados incluyen el peso total del polímero y el catalizador residual. La actividad del catalizador se reporta como gramos de polímero por mmol de compuesto de metal de transición por hora de tiempo de reacción (g/mmol·h). Se recogen ejemplos de copolimerización de etileno/propileno en las Tablas 4a y 4b.

#### Homopolimerizaciones de 1-deceno (PD) y 1-octeno (PO):

El reactor se preparó como se describió anteriormente. El tolueno (4,0 ml), 1-deceno o 1-octeno (1,0 ml) y depurador (TnOAl, 2,0 μmol) se añadieron por medio de una jeringuilla a temperatura ambiente y presión atmosférica. Después se llevó el reactor a la temperatura del procedimiento (T = 80, 100 o 120°C) mientras se agitaba a 800 RPM. La disolución del activador (0,044 μmol), seguido de la disolución del precatalizador (0,040 μmol), se inyectaron al reactor por medio de una jeringuilla en las condiciones del procedimiento. La temperatura del reactor se monitorizó y se mantuvo típicamente dentro de +/-1°C. La polimerización se detuvo después de 120 minutos de tiempo de reacción. El reactor se enfrió y se purgó. El polímero fue aislado después de retirar el disolvente a vacío. Los rendimientos reportados incluyen el peso total del polímero y el catalizador residual. La actividad del catalizador se reporta como gramos de polímero por mmol de compuesto de metal de transición por hora de tiempo de reacción (g/mmol·h). Se recogen ejemplos de homopolimerizaciones de 1-deceno y 1-octeno homopolimerizaciones de 1-octeno en la Tabla 7.

#### Caracterización de polímeros

Para los ensayos analíticos, se prepararon disoluciones de muestras del polímero disolviendo el polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 99+% de pureza, de Sigma-Aldrich) que contenía 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT, 99%, de Aldrich) a 165°C en una estufa agitadora durante aproximadamente 3 horas. La concentración típica del polímero en disolución fue entre 0,1 y 0,9 mg/ml, con una concentración de BHT de 1,25 mg BHT/ml de TCB. Las muestras se enfriaron hasta 135°C para los ensayos.

La cromatografía de exclusión de tamaños a alta temperatura se realizó usando un sistema automatizado "Rapid GPC" descrito en las patentes de EE.UU. Nos. 6.491.816; 6.491.823; 6.475.391; 6.461.515; 6.436.292; 6.406.632; 6.175.409; 6.454.947; 6.260.407; y 6.294.388; cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria por referencia. Los pesos moleculares (peso molecular medio ponderal (Mw) y peso molecular medio numérico (Mn)) y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn), que a veces se denomina también polidispersidad (PDI) del polímero, se midieron por Cromatografía de Permeación en Gel usando un Symyx Technology GPC equipado con un detector de dispersión de luz evaporativo y calibrado usando patrones de poliestireno (Polymer Laboratories: Polystyrene Calibration Kit S-M-10: Mp (Mw pico) entre 5.000 y 3.390.000). Las muestras (se inyectaron en el sistema 250 μl de una disolución del polímero en TCB) se ejecutaron a un caudal de eluyente de 2,0 ml/minuto (temperaturas de las muestras 135°C, 165°C estufa/columnas) usando tres columnas de Polymer Laboratories: PLgel 10 μm Mixed-B 300 x 7,5 mm en serie. No se emplearon correcciones de extensión de columnas. Los análisis numéricos se realizaron usando el programa informático Epoch®, disponible en Symyx Technologies. Los pesos moleculares obtenidos son relativos a patrones de poliestireno lineales. Los datos de peso molecular se reportan en las Tablas 1, 2b, 3, 4b, 5b y 7 bajo los encabezamientos Mn, Mw y PDI definidos anteriormente.

Las medidas de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) se realizaron en un instrumento TA-Q100 para determinar



el punto de fusión de los polímeros. Las muestras fueron precocidas a 220°C durante 15 minutos y se dejaron enfriar después hasta la temperatura ambiente durante una noche. Después se calentaron las muestras hasta 220°C a una velocidad de 100°C/minuto y después se enfriaron a una velocidad de 50°C/minuto. Se recogieron los puntos de fusión durante el periodo de calentamiento. Los resultados se reportan en las Tablas 1, 2b, 4b y 5b bajo el encabezamiento  $T_m$  (°C).

Las muestras para el análisis de infrarrojos se prepararon depositando la disolución de polímero estabilizada sobre una oblea silanizada (número de pieza S10860, Symyx). Mediante este método, se depositan aproximadamente entre 0,12 y 0,24 mg de polímero sobre la celda de la oblea. Las muestras se analizaron posteriormente en un espectrómetro FTIR Brucker Equinox 55 equipado con un accesorio para muestras de reflectancia especular MappIR de Pikes. Los espectros, que cubrían un intervalo espectral de 5.000  $\text{cm}^{-1}$  a 500  $\text{cm}^{-1}$ , se recogieron a una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  con 32 barridos.

Para copolímeros de etileno-1-octeno, el % en peso de octeno en el copolímero se determinó por medio de una medida de la banda de deformación del metilo a  $\sim 1.375 \text{ cm}^{-1}$ . La altura del pico de esta banda se normalizó mediante la banda de combinación y sobretono a  $\sim 4.321 \text{ cm}^{-1}$ , que corrige las diferencias de las longitudes de camino. La altura de pico normalizada se correlacionó con curvas de calibración individuales de datos de  $^1\text{H}$  NMR para predecir el contenido en octeno en % en peso dentro de un intervalo de concentraciones de  $\sim 2$  a 35% en peso para octeno. Por regla general, se consiguen correlaciones de  $R^2$  de 0,98 o mayores. Estos números se reportan en la Tabla 2b bajo el encabezamiento % en peso de C8).

Para copolímeros de etileno-propileno, el % en peso de etileno se determina por medio de una medida de la banda de balanceo del metileno ( $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$ ). El área de pico de esta banda se normaliza mediante la suma de las áreas de las bandas de la combinación las bandas de sobretono en el intervalo de 4.500  $\text{cm}^{-1}$  a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . El área de banda normalizada se correlaciona después con una curva de calibración de datos de  $^{13}\text{C}$  NMR para predecir el % en peso de etileno dentro de un intervalo de concentraciones de  $\sim 5$  a 40% en peso. Por regla general, se consiguen correlaciones de  $R^2$  de 0,98 o mayores. Estos números se reportan en la Tabla 4b bajo el encabezamiento % en peso de C2.

Se usó espectroscopía de  $^{13}\text{C}$  NMR para caracterizar algunas muestras de polímeros de polipropileno producidas en experimentos recogidos en las Tablas 5a y 5b. A menos que se indique otra cosa, las muestras de polímero para espectroscopía  $^{13}\text{C}$  NMR se disolvieron en  $d_2$ -1,1,2,2-tetracloroetano y las muestras se registraron a 125°C usando un espectrómetro de NMR con una frecuencia de  $^{13}\text{C}$  NMR de 150 MHz. Los picos de resonancia de los polímeros se referencian a  $\text{ppm} = 21,8$ . Los cálculos implicados en la caracterización de polímeros por NMR siguen el trabajo de F. A. Bovey en "Polymer Conformation and Configuration" Academic Press, Nueva York 1969, y J. Randall en "Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method", Academic Press, Nueva York, 1977.

Los estereodefectos medidos como "estereodefectos/10.000 unidades de monómero" se calculan a partir de la suma de las intensidades de los picos de resonancia  $\text{mmrr}$ ,  $\text{mrrm} + \text{rrmm}$  y  $\text{rrmm}$  por 5.000 veces. Las intensidades usadas en los cálculos se normalizan al número total de monómeros en la muestra. Los métodos para medir regiodefectos 2,1/10.000 monómeros y regiodefectos 1,3/10.000 monómeros siguen métodos normalizados. Las referencias adicionales incluyen Grassi, A. et. al. *Macromolecules*, 1988, 21, 617-622 y Busico et. al. *Macromolecules*, 1994, 27, 7538-7543. La longitud de carrera meso media =  $10.000 / [(\text{estereodefectos}/10.000 \text{ C}) + (\text{regiodefectos } 2,1/10.000 \text{ C}) + (\text{regiodefectos } 1,3/10.000 \text{ C})]$ .

Para algunas muestras, el análisis de los grupos terminales del polímero se determinó por  $^1\text{H}$  NMR usando un instrumento Varian Unity+400 MHz ejecutado con un solo ángulo de vuelta de 30°, pulso RF. Se promediaron en señal 120 pulsos con un retardo de 8 segundos entre pulsos. La muestra del polímero se disolvió en  $d_2$ -1,1,2,2-tetracloroetano calentado, y la recogida de señales tuvo lugar a 120° C. Los vinilenos se midieron como el número de vinilenos por 1.000 átomos de carbono usando las resonancias entre 5,55-5,31 ppm. Los grupos terminales trisustituídos ("trisuus") se midieron como el número de grupos trisustituídos por 1.000 átomos de carbono usando las resonancias entre 5,30-5,11 ppm. Los grupos terminales vinilo se midieron como el número de vinilos por 1.000 átomos de carbono usando las resonancias entre 5,13-4,98 ppm. Los grupos terminales vinilideno se midieron como el número de vinilidenos por 1.000 átomos de carbono usando las resonancias entre 4,88-4,69 ppm. Los valores reportados en la Tabla 4b son % de vinileno, % de trisustituídos (% trisuus), % de vinilo y % de vinilideno, donde el porcentaje es relativo a la insaturación olefínica total por 1.000 átomos de carbono.

Los resultados de polimerización se recogen en las Tablas 1, 2a, 2b, 3, 4a, 4b, 5a, 5b, 6 y 7 más adelante. "Ej. N°" representa número de ejemplo. Bajo el encabezamiento de la columna Ej. N°, se definen las siguientes abreviaturas: PE = polietileno, EO = etileno-1-octeno, ED = etileno-1-deceno, PP = polipropileno, EP = etileno-propileno; CPP = polipropileno comparativo, CEP = etileno-propileno comparativo, PD = polideceno, y PO = poliocteno. Los ejemplos que empiezan con una "C" como en CPP y CEP son ejemplos comparativos. "Cat ID" identifica el precatalizador usado en el experimento. Están situados números correspondientes que identifican el precatalizador en la sección experimental de síntesis. Los precatalizadores comparativos se nombran con una "C" seguida de una línea discontinua y una letra, tal como C-A. Un asterisco al lado del número Cat ID indica que el precatalizador fue prealquilado con 20 equivalentes de TiBAI. "Act ID" identifica el activador usado. "A" corresponde a MAO, "B" corresponde a tetraquisperfluorofenilborato de dimetilnilinio, y "C" corresponde a tetraquisperfluoronaftilborato de

5 dimetilanilino. "Cat ( $\mu\text{mol}$ )" es la cantidad de precatalizador añadido al reactor. Para todos los experimentos que usan MAO como activador, la relación molar de activador/precatalizador fue 500. Para todos los experimentos que usan activadores de borato B o C, la relación molar de activador/precatalizador fue 1,1. T( $^{\circ}\text{C}$ ) es la temperatura de polimerización, que se mantuvo típicamente dentro de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . "Rendimiento" el rendimiento en polímero, y no está corregido para residuo de catalizador. "Tiempo de inactivación (s)" es la duración real de la ejecución de la polimerización en segundos. "Valor de inactivación (psi)" para ejecuciones de polimerización basadas en etileno es la cantidad máxima fijada de absorción de (conversión) para el experimento. Si un tiempo de inactivación es menor que el tiempo máximo fijado, entonces la polimerización se ejecutó hasta que se alcanzó el valor máximo fijado de absorción de etileno. Para ejecuciones de homopolimerización de propileno, 1-octeno o 1-deceno, el valor de inactivación indica la pérdida de presión fijada máxima (conversión) de propileno, 1-octeno, o 1-deceno durante la polimerización.

Tabla 1: Ejemplos de polimerización de etileno

| Ej. Nº | Cat ID | Cat ( $\mu\text{mol}$ ) | Act ID | tiempo de inactivación (s) | rendimiento (g) | Actividad (g/ mmol·h) | Mn        | Mw        | PDI  | T <sub>m</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|--------|--------|-------------------------|--------|----------------------------|-----------------|-----------------------|-----------|-----------|------|---------------------------------------|
| PE-1   | 2      | 0,025                   | B      | 101                        | 0,0868          | 123.632               | 1.070.846 | 1.518.449 | 1,42 | 136,2                                 |
| PE-2   | 2      | 0,025                   | B      | 158                        | 0,0821          | 74.778                | 1.057.208 | 1.512.708 | 1,43 | 133,6                                 |
| PE-3   | 2      | 0,025                   | B      | 101                        | 0,0873          | 125.087               | 1.019.201 | 1.629.328 | 1,60 | 135,9                                 |
| PE-4   | 2      | 0,025                   | A      | 255                        | 0,0830          | 46.834                | 970.754   | 1.474.822 | 1,52 | 136,1                                 |
| PE-5   | 2      | 0,025                   | A      | 304                        | 0,0824          | 38.993                | 1.030.988 | 1.535.122 | 1,49 | 133,9                                 |
| PE-6   | 2      | 0,025                   | A      | 263                        | 0,0821          | 44.918                | 1.019.870 | 1.540.932 | 1,51 | nd                                    |
| PE-7   | 3      | 0,025                   | A      | 230                        | 0,1233          | 77,321                | 882.914   | 1.845.483 | 2,09 | 135,6                                 |
| PE-8   | 3      | 0,025                   | A      | 240                        | 0,0811          | 48.719                | 824.911   | 1.620.163 | 1,96 | 135,4                                 |
| PE-9   | 3      | 0,025                   | A      | 228                        | 0,0813          | 51.345                | 753.991   | 1.591.038 | 2,11 | 135,0                                 |
| PE-10  | 4      | 0,025                   | A      | 263                        | 0,0859          | 47.068                | 651.576   | 1.196.234 | 1,84 | 135,7                                 |
| PE-11  | 4      | 0,025                   | A      | 1538                       | 0,1927          | 18.047                | 662.420   | 1.315.190 | 1,99 | 135,2                                 |
| PE-12  | 4      | 0,025                   | A      | 256                        | 0,0854          | 48.034                | 599.564   | 1.112.115 | 1,85 | 135,7                                 |
| PE-13  | 5      | 0,025                   | A      | 266                        | 0,0909          | 49.154                | 845.060   | 1.521.045 | 1,80 | 135,0                                 |
| PE-14  | 5      | 0,025                   | A      | 204                        | 0,0841          | 59.286                | 805.419   | 1.571.219 | 1,95 | 135,7                                 |
| PE-15  | 5      | 0,025                   | A      | 283                        | 0,0924          | 46.990                | 965.331   | 1.772.930 | 1,84 | 135,6                                 |
| PE-16  | 7      | 0,025                   | A      | 196                        | 0,0843          | 61.903                | 537.979   | 1.041.401 | 1,94 | 135,0                                 |
| PE-17  | 7      | 0,025                   | A      | 245                        | 0,0852          | 49.995                | 537.403   | 952.229   | 1,77 | 134,4                                 |
| PE-18  | 7      | 0,025                   | A      | 216                        | 0,0808          | 53.842                | 537.558   | 982.698   | 1,83 | 134,8                                 |
| PE-19  | 7*     | 0,025                   | B      | 267                        | 0,0841          | 45.425                | 643.285   | 1.376.345 | 2,14 | 136,9                                 |
| PE-20  | 7*     | 0,025                   | B      | 288                        | 0,0808          | 40.470                | 794.629   | 1.478.512 | 1,86 | 135,6                                 |
| PE-21  | 7*     | 0,025                   | B      | 252                        | 0,0770          | 44.035                | 578.035   | 1.208.193 | 2,09 | 137,1                                 |
| PE-22  | 8      | 0,025                   | A      | 194                        | 0,0926          | 68.699                | 674.417   | 948.245   | 1,41 | 134,4                                 |
| PE-23  | 8      | 0,025                   | A      | 109                        | 0,0884          | 117.000               | 655.584   | 929.683   | 1,42 | 136,2                                 |
| PE-24  | 8      | 0,025                   | A      | 226                        | 0,0930          | 59.204                | 710.923   | 1.013.839 | 1,43 | 134,0                                 |
| PE-25  | 8*     | 0,025                   | B      | 191                        | 0,0846          | 63.883                | 538.250   | 1.025.989 | 1,91 | 136,6                                 |

ES 2 715 831 T3

|       |     |       |   |     |        |           |           |           |      |       |
|-------|-----|-------|---|-----|--------|-----------|-----------|-----------|------|-------|
| PE-26 | 8*  | 0,025 | B | 262 | 0,0826 | 45.347    | 547.733   | 1.012.506 | 1,85 | 136,2 |
| PE-27 | 8*  | 0,025 | B | 230 | 0,0801 | 50.215    | 505.738   | 937.411   | 1,85 | 99,6  |
| PE-28 | 9   | 0,025 | A | 217 | 0,0839 | 55.727    | 509.860   | 847.920   | 1,66 | 136,3 |
| PE-29 | 9   | 0,025 | A | 112 | 0,0812 | 104.774   | 470.640   | 790.946   | 1,68 | 136,5 |
| PE-30 | 9   | 0,025 | A | 190 | 0,0845 | 64.143    | 510.010   | 855.630   | 1,68 | 136,0 |
| PE-31 | 9*  | 0,030 | B | 204 | 0,0834 | 49.035    | 669.138   | 1.379.705 | 2,06 | 136,7 |
| PE-32 | 9*  | 0,030 | B | 234 | 0,0806 | 41.298    | 605.305   | 1.174.472 | 1,94 | 136,2 |
| PE-33 | 9*  | 0,030 | B | 210 | 0,0802 | 45.785    | 552.745   | 1.116.826 | 2,02 | 137,3 |
| PE-34 | 10  | 0,025 | A | 246 | 0,0537 | 31.485    | 775.046   | 1.172.312 | 1,51 | 137,6 |
| PE-35 | 10  | 0,025 | A | 273 | 0,0505 | 26.657    | 749.725   | 1.123.596 | 1,50 | 138,3 |
| PE-36 | 10  | 0,025 | A | 187 | 0,0497 | 38.251    | 779.237   | 1.162.187 | 1,49 | 137,8 |
| PE-37 | 10* | 0,025 | B | 210 | 0,0638 | 43.665    | 648.726   | 1.255.447 | 1,94 | 138,2 |
| PE-38 | 10* | 0,025 | B | 279 | 0,0568 | 29.274    | 697.568   | 1.261.564 | 1,81 | 137,9 |
| PE-39 | 10* | 0,025 | B | 201 | 0,0620 | 44.529    | 665.459   | 1.380.895 | 2,08 | 138,6 |
| PE-40 | 11  | 0,025 | A | 170 | 0,0915 | 77.324    | 818.758   | 1.173.011 | 1,43 | 136,7 |
| PE-41 | 11  | 0,025 | A | 190 | 0,0943 | 71.545    | 774.419   | 1.101.164 | 1,42 | 137,7 |
| PE-42 | 12  | 0,025 | A | 327 | 0,0730 | 32.166    | 1.120.389 | 1.536.754 | 1,37 | 134,4 |
| PE-43 | 12  | 0,025 | A | 303 | 0,0780 | 37.057    | 1.125.740 | 1.574.548 | 1,40 | 136,1 |
| PE-44 | 12  | 0,025 | A | 326 | 0,0760 | 33.601    | 1.177.671 | 1.623.550 | 1,38 | 134,6 |
| PE-45 | 12  | 0,020 | B | 113 | 0,0856 | 135.873   | 1.387.654 | 2.076.448 | 1,50 | 134,3 |
| PE-46 | 12  | 0,020 | B | 26  | 0,0952 | 649.091   | 1.238.196 | 2.148.569 | 1,74 | 136,2 |
| PE-47 | 12  | 0,020 | B | 34  | 0,0878 | 471.761   | nd        | nd        | nd   | 134,5 |
| PE-48 | 13  | 0,025 | A | 207 | 0,0923 | 64.364    | 896.000   | 1.241.195 | 1,39 | 135,7 |
| PE-49 | 13  | 0,025 | A | 283 | 0,0901 | 45.911    | 852.740   | 1.202.268 | 1,41 | 136,7 |
| PE-50 | 13  | 0,025 | A | 103 | 0,0690 | 96.372    | 879.596   | 1.191.288 | 1,35 | 136,0 |
| PE-51 | 14  | 0,025 | A | 354 | 0,0809 | 32.871    | 981.851   | 1.384.790 | 1,41 | 136,1 |
| PE-52 | 14  | 0,025 | A | 390 | 0,0789 | 29.140    | 998.760   | 1.382.159 | 1,38 | 134,8 |
| PE-53 | 14  | 0,025 | A | 380 | 0,0818 | 30.990    | 928.635   | 1.450.055 | 1,56 | 77,1  |
| PE-54 | 14  | 0,020 | B | 30  | 0,0994 | 592.450   | 1.381.118 | 2.383.408 | 1,73 | 136,3 |
| PE-55 | 14  | 0,020 | B | 28  | 0,0885 | 573.022   | 1.183.449 | 2.187.415 | 1,85 | 134,8 |
| PE-56 | 14  | 0,020 | B | 18  | 0,1016 | 1.045.029 | 1.209.575 | 2.235.566 | 1,85 | 135,9 |
| PE-57 | 15  | 0,025 | A | 90  | 0,0980 | 157.676   | 867.492   | 1.857.310 | 2,14 | 134,1 |
| PE-58 | 15  | 0,025 | A | 72  | 0,1057 | 212.285   | 828.469   | 1.876.473 | 2,26 | 135,8 |

ES 2 715 831 T3

|       |     |       |   |     |        |         |           |           |      |       |
|-------|-----|-------|---|-----|--------|---------|-----------|-----------|------|-------|
| PE-59 | 15  | 0,025 | A | 123 | 0,0995 | 116.583 | 900.258   | 1.923.671 | 2,14 | 133,9 |
| PE-60 | 15* | 0,025 | B | 91  | 0,1063 | 167.842 | 1.084.267 | 1.888.013 | 1,74 | 135,7 |
| PE-61 | 15* | 0,025 | B | 119 | 0,0871 | 105.576 | 1.824.818 | 2.923.672 | 1,60 | 134,3 |
| PE-62 | 15* | 0,025 | B | 80  | 0,0892 | 159.960 | 1.022.462 | 1.705.534 | 1,67 | 135,8 |
| PE-63 | 16  | 0,020 | A | 87  | 0,0908 | 188.078 | 995.450   | 1.551.403 | 1,56 | 135,4 |
| PE-64 | 16  | 0,020 | A | 118 | 0,0891 | 136.031 | 1.064.337 | 1.614.983 | 1,52 | 134,6 |
| PE-65 | 16  | 0,020 | A | 80  | 0,0926 | 209.397 | 1.513.302 | 1.932.804 | 1,28 | 135,6 |
| PE-66 | 16  | 0,025 | B | 48  | 0,0944 | 282.025 | 1.407.310 | 1.983.886 | 1,41 | 136,0 |
| PE-67 | 16  | 0,025 | B | 99  | 0,0828 | 120.925 | 1.217.069 | 1.894.685 | 1,56 | 134,5 |
| PE-68 | 16  | 0,025 | B | 57  | 0,0871 | 219.657 | 1.277.577 | 2.015.795 | 1,58 | 136,2 |
| PE-69 | 17  | 0,025 | A | 313 | 0,0798 | 36.725  | 806.301   | 1.767.029 | 2,19 | 135,2 |
| PE-70 | 17  | 0,025 | A | 293 | 0,0788 | 38.781  | 844.621   | 1.729.780 | 2,05 | 133,6 |
| PE-71 | 17  | 0,025 | A | 318 | 0,0761 | 34.471  | 784.682   | 1.680.269 | 2,14 | 134,9 |
| PE-72 | 17* | 0,025 | B | 167 | 0,0841 | 72.735  | 1.171.148 | 1.879.924 | 1,61 | 135,4 |
| PE-73 | 17* | 0,025 | B | 113 | 0,0857 | 109.404 | 1.194.673 | 1.886.194 | 1,58 | 136,5 |
| PE-74 | 17* | 0,025 | B | 142 | 0,0849 | 86.217  | 1.036.655 | 1.622.213 | 1,56 | 135,6 |
| PE-75 | 18  | 0,025 | A | 306 | 0,0881 | 41.418  | 695.123   | 1.437.092 | 2,07 | 133,4 |
| PE-76 | 18  | 0,025 | A | 296 | 0,0839 | 40.871  | 679.857   | 1.459.137 | 2,15 | 134,7 |
| PE-77 | 18  | 0,025 | A | 277 | 0,0855 | 44.512  | 668.907   | 1.322.131 | 1,98 | 133,9 |
| PE-78 | 18* | 0,025 | B | 375 | 0,0812 | 31.189  | 811.715   | 1.462.489 | 1,80 | 135,5 |
| PE-79 | 18* | 0,025 | B | 235 | 0,0740 | 45.306  | 609.737   | 1.189.969 | 1,95 | 136,7 |
| PE-80 | 18* | 0,025 | B | 232 | 0,0825 | 51.295  | 947.685   | 1.734.465 | 1,83 | 135,0 |

Para todas las ejecuciones, la cantidad total de tolueno añadido al reactor fue 5 ml, la presión del etileno fue mantenida en 517,1 kPa (75 psig) de etileno, y el valor de inactivación máximo se fijó en 137,9 kPa (20 psi). Todos los ejemplos de polimerización inactivados con absorción de etileno (valor de inactivación máximo o máx.) frente a tiempo de polimerización máximo. "nd" indica que el dato no estuvo disponible.

5

Tabla 2a: Ejemplos de copolimerización de Etileno-Octeno - Parte 1

| Ej. N° | Cat ID | Act ID | Cat (μmol) | C2 (psig) | 1-octeno (μl) | Valor de inactivación máx. (bar) | tiempo de inactivación (s) | rendimiento (g) | Actividad (g/ mmol·h) |
|--------|--------|--------|------------|-----------|---------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------|
| EO-1   | 2      | A      | 0,025      | 75        | 100           | 1,38                             | 505                        | 0,0847          | 24.133                |
| EO-2   | 2      | A      | 0,025      | 75        | 100           | 1,38                             | 464                        | 0,0890          | 27.633                |
| EO-3   | 2      | A      | 0,025      | 75        | 100           | 1,38                             | 467                        | 0,0874          | 26.961                |
| EO-4   | 2      | A      | 0,025      | 200       | 100           | 1,03                             | 139                        | 0,1802          | 187.356               |
| EO-5   | 2      | A      | 0,025      | 200       | 100           | 1,03                             | 140                        | 0,1735          | 178.712               |

ES 2 715 831 T3

|       |    |   |       |     |     |      |     |        |         |
|-------|----|---|-------|-----|-----|------|-----|--------|---------|
| EO-6  | 2  | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 108 | 0,1171 | 156.714 |
| EO-7  | 2  | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 157 | 0,1180 | 108.023 |
| EO-8  | 2  | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 166 | 0,1158 | 100.212 |
| EO-9  | 2  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 55  | 0,1983 | 519.185 |
| EO-10 | 2  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 43  | 0,1673 | 558.961 |
| EO-11 | 2  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 45  | 0,1858 | 594.560 |
| EO-12 | 3  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 358 | 0,0705 | 28.368  |
| EO-13 | 3  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 313 | 0,0626 | 28.826  |
| EO-14 | 3  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 500 | 0,0830 | 23.894  |
| EO-15 | 3  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 207 | 0,1261 | 87.696  |
| EO-16 | 3  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 212 | 0,1463 | 99.168  |
| EO-17 | 3  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 201 | 0,1525 | 109.521 |
| EO-18 | 4  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 137 | 0,0606 | 63.543  |
| EO-19 | 4  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 161 | 0,0574 | 51.377  |
| EO-20 | 4  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 140 | 0,0553 | 56.811  |
| EO-21 | 4  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 169 | 0,1705 | 145.364 |
| EO-22 | 4  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 150 | 0,1697 | 162.652 |
| EO-23 | 4  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 164 | 0,1697 | 148.778 |
| EO-24 | 5  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 280 | 0,0937 | 48.258  |
| EO-25 | 5  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 173 | 0,0770 | 64.156  |
| EO-26 | 5  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 345 | 0,0992 | 41.367  |
| EO-27 | 5  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 136 | 0,1632 | 172.293 |
| EO-28 | 5  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 131 | 0,1713 | 188.270 |
| EO-29 | 5  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 139 | 0,1625 | 168.116 |
| EO-30 | 7  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 115 | 0,0647 | 81.086  |
| EO-31 | 7  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 100 | 0,0695 | 99.781  |
| EO-32 | 7  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 101 | 0,0666 | 95.049  |
| EO-33 | 7  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 125 | 0,1744 | 200.268 |
| EO-34 | 7  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 130 | 0,1696 | 188.444 |
| EO-35 | 7  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 68  | 0,0818 | 174.507 |
| EO-36 | 7* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 301 | 0,1022 | 48.893  |
| EO-37 | 7* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 331 | 0,1005 | 43.788  |
| EO-38 | 7* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 107 | 0,1698 | 227.877 |

ES 2 715 831 T3

|       |     |   |       |     |     |      |     |        |         |
|-------|-----|---|-------|-----|-----|------|-----|--------|---------|
| EO-39 | 7*  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 121 | 0,1675 | 200.166 |
| EO-40 | 7*  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 99  | 0,1607 | 234.456 |
| EO-41 | 8   | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 138 | 0,0621 | 64.613  |
| EO-42 | 8   | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 136 | 0,0583 | 61.684  |
| EO-43 | 8   | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 129 | 0,0572 | 64.050  |
| EO-44 | 8   | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 141 | 0,1471 | 150.017 |
| EO-45 | 8   | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 143 | 0,1675 | 169.144 |
| EO-46 | 8   | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 147 | 0,1690 | 165.890 |
| EO-47 | 8*  | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 210 | 0,1010 | 69.422  |
| EO-48 | 8*  | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 134 | 0,0636 | 68.551  |
| EO-49 | 8*  | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 142 | 0,0861 | 87.067  |
| EO-50 | 8*  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 139 | 0,1817 | 188.643 |
| EO-51 | 8*  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 133 | 0,1779 | 192.180 |
| EO-52 | 8*  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 142 | 0,1802 | 182.609 |
| EO-53 | 9   | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 94  | 0,0580 | 88.946  |
| EO-54 | 9   | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 101 | 0,0583 | 83.203  |
| EO-55 | 9   | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 99  | 0,0572 | 83.538  |
| EO-56 | 9   | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 135 | 0,1683 | 179.122 |
| EO-57 | 9   | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 118 | 0,1670 | 203.452 |
| EO-58 | 9   | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 98  | 0,1465 | 215.046 |
| EO-59 | 9*  | B | 0,030 | 75  | 100 | 1,38 | 580 | 0,0315 | 6.523   |
| EO-60 | 9*  | B | 0,030 | 75  | 100 | 1,38 | 234 | 0,1027 | 52.689  |
| EO-61 | 9*  | B | 0,030 | 75  | 100 | 1,38 | 101 | 0,0655 | 77.976  |
| EO-62 | 9*  | B | 0,030 | 200 | 100 | 1,03 | 234 | 0,1586 | 81.229  |
| EO-63 | 9*  | B | 0,030 | 200 | 100 | 1,03 | 164 | 0,1611 | 118.239 |
| EO-64 | 9*  | B | 0,030 | 200 | 100 | 1,03 | 143 | 0,1447 | 121.597 |
| EO-65 | 10  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 288 | 0,0334 | 16.694  |
| EO-66 | 10  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 341 | 0,0327 | 13.805  |
| EO-67 | 10  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 315 | 0,0318 | 14.546  |
| EO-68 | 10  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 174 | 0,0777 | 64.340  |
| EO-69 | 10  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 118 | 0,0487 | 59.481  |
| EO-70 | 10  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 127 | 0,0601 | 68.145  |
| EO-71 | 10* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 366 | 0,0351 | 13.825  |

ES 2 715 831 T3

|        |     |   |       |     |     |      |     |        |         |
|--------|-----|---|-------|-----|-----|------|-----|--------|---------|
| EO-72  | 10* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 396 | 0,0368 | 13.392  |
| EO-73  | 10* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 351 | 0,0349 | 14.310  |
| EO-74  | 10* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 213 | 0,0815 | 54.995  |
| EO-75  | 10* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 215 | 0,0384 | 25.695  |
| EO-76  | 10* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 160 | 0,0789 | 71.010  |
| EO-77  | 11  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 197 | 0,0723 | 52.902  |
| EO-78  | 11  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 179 | 0,0633 | 51.037  |
| EO-79  | 11  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 215 | 0,0696 | 46.724  |
| EO-80  | 11  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 197 | 0,1561 | 113.930 |
| EO-81  | 11  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 189 | 0,1474 | 112.603 |
| EO-82  | 11  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 176 | 0,1601 | 131.140 |
| EO-83  | 12  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 260 | 0,0483 | 26.740  |
| EO-84  | 12  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 272 | 0,0456 | 24.132  |
| EO-85  | 12  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 239 | 0,0478 | 28.788  |
| EO-86  | 12  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 252 | 0,1181 | 67.620  |
| EO-87  | 12  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 204 | 0,1182 | 83.354  |
| EO-88  | 12  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 233 | 0,1162 | 71.722  |
| EO-89  | 12  | B | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 44  | 0,1280 | 520.090 |
| EO-90  | 12  | B | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 45  | 0,1325 | 527.655 |
| EO-91  | 12  | B | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 46  | 0,1288 | 502.907 |
| EO-92  | 12  | B | 0,020 | 200 | 200 | 1,03 | 50  | 0,2390 | 855.268 |
| EO-93  | 12  | B | 0,020 | 200 | 200 | 1,03 | 57  | 0,2245 | 708.947 |
| EO-94  | 12  | B | 0,020 | 200 | 200 | 1,03 | 51  | 0,2316 | 820.630 |
| EO-95  | 13  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 290 | 0,0649 | 32.282  |
| EO-96  | 13  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 233 | 0,0616 | 38.038  |
| EO-97  | 13  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 366 | 0,0872 | 34.299  |
| EO-98  | 13  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 179 | 0,1464 | 118.104 |
| EO-99  | 13  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 167 | 0,1505 | 129.617 |
| EO-100 | 13  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 191 | 0,1488 | 112.243 |
| EO-101 | 14  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 226 | 0,0491 | 31.340  |
| EO-102 | 14  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 199 | 0,0509 | 36.906  |
| EO-103 | 14  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 208 | 0,0472 | 32.756  |
| EO-104 | 14  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 175 | 0,1236 | 101.473 |

ES 2 715 831 T3

|        |     |   |       |     |     |      |     |        |           |
|--------|-----|---|-------|-----|-----|------|-----|--------|-----------|
| EO-105 | 14  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 232 | 0,1240 | 76.966    |
| EO-106 | 14  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 214 | 0,1200 | 80.937    |
| EO-107 | 14  | B | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 57  | 0,1290 | 410.973   |
| EO-108 | 14  | B | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 57  | 0,1214 | 385.397   |
| EO-109 | 14  | B | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 55  | 0,1286 | 423.181   |
| EO-110 | 14  | B | 0,020 | 200 | 200 | 1,03 | 53  | 0,2328 | 784.719   |
| EO-111 | 14  | B | 0,020 | 200 | 200 | 1,03 | 58  | 0,2276 | 708.789   |
| EO-112 | 14  | B | 0,020 | 200 | 200 | 1,03 | 54  | 0,2236 | 745.333   |
| EO-113 | 15  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 214 | 0,1143 | 77.056    |
| EO-114 | 15  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 279 | 0,1074 | 55.452    |
| EO-115 | 15  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 220 | 0,1080 | 70.820    |
| EO-116 | 15  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 24  | 0,2057 | 1.213.967 |
| EO-117 | 15  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 26  | 0,2036 | 1.127.631 |
| EO-118 | 15  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 20  | 0,2120 | 1.526.400 |
| EO-119 | 15* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 359 | 0,1281 | 51.340    |
| EO-120 | 15* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 275 | 0,1124 | 58.771    |
| EO-121 | 15* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 474 | 0,1076 | 32.675    |
| EO-122 | 15* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 39  | 0,1973 | 726.629   |
| EO-123 | 15* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 31  | 0,1926 | 891.781   |
| EO-124 | 16  | A | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 343 | 0,1041 | 54.694    |
| EO-125 | 16  | A | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 443 | 0,1052 | 42.716    |
| EO-126 | 16  | A | 0,020 | 75  | 100 | 1,38 | 457 | 0,1102 | 43.414    |
| EO-127 | 16  | A | 0,020 | 200 | 100 | 1,03 | 67  | 0,1921 | 519.189   |
| EO-128 | 16  | A | 0,020 | 200 | 100 | 1,03 | 33  | 0,1811 | 1.003.015 |
| EO-129 | 16  | A | 0,020 | 200 | 100 | 1,03 | 44  | 0,1957 | 798.776   |
| EO-130 | 16  | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 185 | 0,1161 | 90.468    |
| EO-131 | 16  | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 198 | 0,1205 | 87.858    |
| EO-132 | 16  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 25  | 0,1955 | 1.144.390 |
| EO-133 | 16  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 25  | 0,1903 | 1.100.530 |
| EO-134 | 16  | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 19  | 0,1773 | 1.316.041 |
| EO-135 | 17  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 290 | 0,0418 | 20.777    |
| EO-136 | 17  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 398 | 0,0409 | 14.783    |
| EO-137 | 17  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 367 | 0,0392 | 15.394    |



## ES 2 715 831 T3

|        |     |   |       |     |     |      |     |        |         |
|--------|-----|---|-------|-----|-----|------|-----|--------|---------|
| EO-138 | 17  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 275 | 0,0599 | 31.320  |
| EO-139 | 17  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 280 | 0,1103 | 56.787  |
| EO-140 | 17  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 284 | 0,0471 | 23.890  |
| EO-141 | 17* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 132 | 0,1235 | 134.932 |
| EO-142 | 17* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 169 | 0,0906 | 77.381  |
| EO-143 | 17* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 193 | 0,1208 | 90.224  |
| EO-144 | 17* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 89  | 0,1924 | 310.949 |
| EO-145 | 17* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 74  | 0,1947 | 379.902 |
| EO-146 | 17* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 72  | 0,1913 | 383.132 |
| EO-147 | 18  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 113 | 0,0687 | 87.780  |
| EO-148 | 18  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 130 | 0,0651 | 72.166  |
| EO-149 | 18  | A | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 128 | 0,0668 | 75.033  |
| EO-150 | 18  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 153 | 0,1667 | 156.485 |
| EO-151 | 18  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 145 | 0,1728 | 171.727 |
| EO-152 | 18  | A | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 133 | 0,1662 | 179.946 |
| EO-153 | 18* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 172 | 0,1073 | 89.885  |
| EO-154 | 18* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 166 | 0,0995 | 86.209  |
| EO-155 | 18* | B | 0,025 | 75  | 100 | 1,38 | 118 | 0,1060 | 129.028 |
| EO-156 | 18* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 129 | 0,1695 | 188.770 |
| EO-157 | 18* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 99  | 0,1811 | 262.358 |
| EO-158 | 18* | B | 0,025 | 200 | 100 | 1,03 | 108 | 0,1800 | 240.669 |

Para todas las ejecuciones, la cantidad total de tolueno añadido al reactor fue 4,9 ml cuando se añadieron 100 ul de 1-octeno, o 4,8 ml cuando se añadieron 200 ul de 1-octeno; la presión del etileno fue mantenida a 517,1 kPa (75 psig) o 1,38 MPa (200 psig) de etileno como indica el experimento. Todos los ejemplos de polimerización inactivados con absorción de etileno (valor de inactivación máx.) frente a tiempo de polimerización máximo.

5

Tabla 2b: Ejemplos de copolimerización de Etileno-Octeno - Parte 2

| Ej. Nº | Cat ID | Act ID | Mn      | Mw        | PDI   | C8 (% en peso) | T <sub>m</sub> (°C) |
|--------|--------|--------|---------|-----------|-------|----------------|---------------------|
| EO-1   | 2      | A      | 774.669 | 1.179.487 | 1,52  | 15,0           | 101,0               |
| EO-2   | 2      | A      | 760.376 | 1.198.137 | 1,58  | 16,7           | 101,0               |
| EO-3   | 2      | A      | 734.049 | 1.145.675 | 1,56  | 18,4           | 99,6                |
| EO-4   | 2      | A      | 821.136 | 1.283.824 | 1,56  | 9,0            | 115,7               |
| EO-5   | 2      | A      | 843.059 | 1.358.059 | 1,61  | 9,1            | 114,2               |
| EO-6   | 2      | B      | 69.635  | 695.717   | 9,99  | 30,3           | 104,3               |
| EO-7   | 2      | B      | 45.771  | 572.632   | 12,51 | 33,6           | 98,1                |

ES 2 715 831 T3

|       |    |   |         |           |      |       |       |
|-------|----|---|---------|-----------|------|-------|-------|
| EO-8  | 2  | B | 95.346  | 944.583   | 9,91 | 25,9  | 106,9 |
| EO-9  | 2  | B | 416.366 | 931.111   | 2,24 | 17,5  | 112,5 |
| EO-10 | 2  | B | 320.118 | 891.175   | 2,78 | 17,3  | 112,2 |
| EO-11 | 2  | B | 417.684 | 958.432   | 2,29 | 16,5  | 112,7 |
| EO-12 | 3  | A | 786.133 | 1.304.185 | 1,66 | nd    | 80,8  |
| EO-13 | 3  | A | 794.126 | 1.322.829 | 1,67 | nd    | 80,5  |
| EO-14 | 3  | A | 642.826 | 1.195.965 | 1,86 | nd    | 77,6  |
| EO-15 | 3  | A | 978.483 | 1.780.270 | 1,82 | nd    | 112,5 |
| EO-16 | 3  | A | 943.006 | 1.850.910 | 1,96 | nd    | 111,9 |
| EO-17 | 3  | A | 870.295 | 1.681.592 | 1,93 | nd    | 110,5 |
| EO-18 | 4  | A | 537.661 | 884.888   | 1,65 | nd    | 113,5 |
| EO-19 | 4  | A | 521.904 | 837.411   | 1,60 | nd    | 113,0 |
| EO-20 | 4  | A | 483.567 | 868.475   | 1,80 | nd    | 113,8 |
| EO-21 | 4  | A | 519.949 | 922.283   | 1,77 | nd    | 118,7 |
| EO-22 | 4  | A | 464.500 | 902.187   | 1,94 | nd    | 119,6 |
| EO-23 | 4  | A | 503.852 | 909.090   | 1,80 | nd    | 118,8 |
| EO-24 | 5  | A | 492.503 | 900.983   | 1,83 | nd    | 106,1 |
| EO-25 | 5  | A | 555.613 | 940.507   | 1,69 | nd    | 107,6 |
| EO-26 | 5  | A | 413.461 | 879.954   | 2,13 | nd    | 105,9 |
| EO-27 | 5  | A | 619.264 | 1.192.055 | 1,92 | nd    | 115,3 |
| EO-28 | 5  | A | 485.320 | 1.106.295 | 2,28 | nd    | 114,3 |
| EO-29 | 5  | A | 600.703 | 1.155.536 | 1,92 | nd    | 115,5 |
| EO-30 | 7  | A | 377.956 | 651.542   | 1,72 | 9,4   | 115,2 |
| EO-31 | 7  | A | 411.652 | 748.357   | 1,82 | 11,6  | 114,1 |
| EO-32 | 7  | A | 422.726 | 718.801   | 1,70 | 12,3  | 114,0 |
| EO-33 | 7  | A | 397.266 | 749.161   | 1,89 | 7,2   | 120,3 |
| EO-34 | 7  | A | 395.763 | 746.305   | 1,89 | 7,3   | 119,9 |
| EO-35 | 7  | A | 401.601 | 656.020   | 1,63 | 3,2** | 125,0 |
| EO-36 | 7* | B | 307.746 | 578.413   | 1,88 | 26,7  | 111,1 |
| EO-37 | 7* | B | 349.853 | 599.921   | 1,71 | 24,5  | 111,1 |
| EO-38 | 7* | B | 426.368 | 885.651   | 2,08 | 10,9  | 118,8 |
| EO-39 | 7* | B | 437.107 | 871.683   | 1,99 | 11,5  | 118,1 |
| EO-40 | 7* | B | 436.499 | 905.386   | 2,07 | 11,9  | 117,8 |

ES 2 715 831 T3

|       |     |   |         |           |      |       |       |
|-------|-----|---|---------|-----------|------|-------|-------|
| EO-41 | 8   | A | 599.869 | 818.132   | 1,36 | 9,6   | 115,0 |
| EO-42 | 8   | A | 590.501 | 805.692   | 1,36 | 9,6   | 115,1 |
| EO-43 | 8   | A | 606.220 | 836.493   | 1,38 | 9,4   | 115,6 |
| EO-44 | 8   | A | 553.115 | 799.283   | 1,45 | 6,6   | 120,7 |
| EO-45 | 8   | A | 546.822 | 776.511   | 1,42 | 7,2   | 120,0 |
| EO-46 | 8   | A | 548.297 | 799.462   | 1,46 | 6,7   | 120,5 |
| EO-47 | 8*  | B | 333.264 | 546.078   | 1,64 | 24,6  | 110,0 |
| EO-48 | 8*  | B | 448.326 | 725.367   | 1,62 | 15,3  | 109,9 |
| EO-49 | 8*  | B | 402.885 | 647.137   | 1,61 | 19,8  | 109,2 |
| EO-50 | 8*  | B | 327.944 | 750.502   | 2,29 | 14,4  | 117,4 |
| EO-51 | 8*  | B | 351.576 | 773.003   | 2,20 | 15,0  | 116,9 |
| EO-52 | 8*  | B | 306.621 | 749.511   | 2,44 | 14,3  | 116,9 |
| EO-53 | 9   | A | 393.609 | 605.586   | 1,54 | 10,3  | 115,4 |
| EO-54 | 9   | A | 371.589 | 574.720   | 1,55 | 9,9   | 115,6 |
| EO-55 | 9   | A | 372.352 | 569.505   | 1,53 | 9,6   | 115,7 |
| EO-56 | 9   | A | 364.467 | 636.148   | 1,75 | 6,9   | 120,7 |
| EO-57 | 9   | A | 368.151 | 634.398   | 1,72 | 7,4   | 120,7 |
| EO-58 | 9   | A | 375.078 | 609.384   | 1,62 | 5,7   | 121,8 |
| EO-59 | 9*  | B | 619.301 | 1.118.954 | 1,81 | 15,0  | 112,7 |
| EO-60 | 9*  | B | 320.867 | 589.813   | 1,84 | 22,6  | 112,0 |
| EO-61 | 9*  | B | 406.949 | 692.588   | 1,70 | 17,5  | 111,8 |
| EO-62 | 9*  | B | 382.036 | 738.495   | 1,93 | 9,7   | 120,7 |
| EO-63 | 9*  | B | 346.859 | 672.121   | 1,94 | 10,3  | 120,0 |
| EO-64 | 9*  | B | 350.274 | 692.498   | 1,98 | 6,7   | 121,2 |
| EO-65 | 10  | A | 662.778 | 990.217   | 1,49 | 2,3   | 126,7 |
| EO-66 | 10  | A | 692.301 | 1.038.446 | 1,50 | 2,5   | 127,0 |
| EO-67 | 10  | A | 630.888 | 967.353   | 1,53 | 2,3   | 126,7 |
| EO-68 | 10  | A | 698.125 | 1.044.756 | 1,50 | 1,4** | 130,9 |
| EO-69 | 10  | A | 757.526 | 1.133.906 | 1,50 | 1,8** | 130,6 |
| EO-70 | 10  | A | 726.786 | 1.085.439 | 1,49 | 1,7** | 130,7 |
| EO-71 | 10* | B | 465.149 | 660.101   | 1,42 | 4,6   | 124,9 |
| EO-72 | 10* | B | 550.698 | 792.437   | 1,44 | 4,8   | 124,5 |
| EO-73 | 10* | B | 484.607 | 662.502   | 1,37 | 5,1   | 124,9 |

ES 2 715 831 T3

|        |     |   |           |           |      |       |       |
|--------|-----|---|-----------|-----------|------|-------|-------|
| EO-74  | 10* | B | 570.786   | 887.280   | 1,55 | 2,4** | 128,6 |
| EO-75  | 10* | B | 618.507   | 1.003.419 | 1,62 | 2,8** | 128,7 |
| EO-76  | 10* | B | 525.168   | 891.146   | 1,70 | 2,6** | 128,6 |
| EO-77  | 11  | A | 612.759   | 854.137   | 1,39 | 8,7   | 121,0 |
| EO-78  | 11  | A | 633.328   | 865.883   | 1,37 | 9,2   | 120,6 |
| EO-79  | 11  | A | 593.985   | 824.900   | 1,39 | 7,6   | 121,0 |
| EO-80  | 11  | A | 674.273   | 940.312   | 1,39 | 7,1   | 122,6 |
| EO-81  | 11  | A | 654.021   | 926.013   | 1,42 | 5,2   | 123,7 |
| EO-82  | 11  | A | 595.685   | 877.685   | 1,47 | 5,2   | 123,7 |
| EO-83  | 12  | A | 520.078   | 1.301.764 | 2,50 | 13,8  | 95,0  |
| EO-84  | 12  | A | 919.059   | 1.240.811 | 1,35 | 12,8  | 96,8  |
| EO-85  | 12  | A | 723.661   | 1.652.182 | 2,28 | 13,4  | 95,9  |
| EO-86  | 12  | A | 1.337.841 | 1.922.275 | 1,44 | 8,1   | 116,0 |
| EO-87  | 12  | A | 1.212.198 | 1.789.881 | 1,48 | 7,6   | 116,6 |
| EO-88  | 12  | A | 1.322.332 | 1.904.464 | 1,44 | 7,8   | 116,8 |
| EO-89  | 12  | B | 38.521    | 192.778   | 5,00 | 31,7  | 87,2  |
| EO-90  | 12  | B | 50.303    | 324.767   | 6,46 | 30,4  | 88,5  |
| EO-91  | 12  | B | 49.260    | 303.629   | 6,16 | 31,7  | 87,8  |
| EO-92  | 12  | B | 401.398   | 780.723   | 1,95 | 26,3  | 95,2  |
| EO-93  | 12  | B | 393.193   | 783.665   | 1,99 | 24,5  | 95,7  |
| EO-94  | 12  | B | 337.500   | 720.210   | 2,13 | 29,0  | 95,4  |
| EO-95  | 13  | A | 677.260   | 946.895   | 1,40 | 10,5  | 120,4 |
| EO-96  | 13  | A | 703.609   | 950.340   | 1,35 | 8,0   | 121,1 |
| EO-97  | 13  | A | 716.327   | 984.275   | 1,37 | 10,2  | 119,9 |
| EO-98  | 13  | A | 772.737   | 1.055.688 | 1,37 | 5,7   | 123,3 |
| EO-99  | 13  | A | 759.262   | 1.035.760 | 1,36 | 6,0   | 122,8 |
| EO-100 | 13  | A | 788.629   | 1.064.367 | 1,35 | 6,4   | 122,9 |
| EO-101 | 14  | A | 844.368   | 1.125.957 | 1,33 | 10,6  | 116,7 |
| EO-102 | 14  | A | 822.381   | 1.133.174 | 1,38 | 10,9  | 115,6 |
| EO-103 | 14  | A | 817.768   | 1.158.703 | 1,42 | 11,1  | 116,7 |
| EO-104 | 14  | A | 1.329.952 | 1.794.806 | 1,35 | 8,4   | 116,4 |
| EO-105 | 14  | A | 1.108.643 | 1.691.492 | 1,53 | 7,6   | 119,5 |
| EO-106 | 14  | A | 922.317   | 1.556.351 | 1,69 | 6,9   | 119,8 |

ES 2 715 831 T3

|        |     |   |           |           |      |      |       |
|--------|-----|---|-----------|-----------|------|------|-------|
| EO-107 | 14  | B | 55.699    | 337.896   | 6,07 | 30,0 | 87,5  |
| EO-108 | 14  | B | 280.889   | 566.968   | 2,02 | 30,5 | 86,0  |
| EO-109 | 14  | B | 50.460    | 338.592   | 6,71 | 30,4 | 129,5 |
| EO-110 | 14  | B | 404.080   | 828.208   | 2,05 | 26,6 | 94,4  |
| EO-111 | 14  | B | 401.613   | 871.048   | 2,17 | 25,1 | 93,9  |
| EO-112 | 14  | B | 451.668   | 861.123   | 1,91 | 26,2 | 94,4  |
| EO-113 | 15  | A | 130.794   | 954.589   | 7,30 | 24,9 | 100,7 |
| EO-114 | 15  | A | 163.387   | 1.359.482 | 8,32 | 23,9 | 104,3 |
| EO-115 | 15  | A | 146.496   | 1.186.574 | 8,10 | 26,8 | 102,8 |
| EO-116 | 15  | A | 332.849   | 1.515.427 | 4,55 | 12,0 | 116,7 |
| EO-117 | 15  | A | 247.068   | 1.423.993 | 5,76 | 11,5 | 116,7 |
| EO-118 | 15  | A | 224.554   | 1.452.920 | 6,47 | 13,0 | 118,3 |
| EO-119 | 15* | B | 136.798   | 899.633   | 6,58 | 28,5 | 98,9  |
| EO-120 | 15* | B | 164.469   | 950.718   | 5,78 | 27,7 | 101,4 |
| EO-121 | 15* | B | 229.571   | 935.573   | 4,08 | 28,2 | 97,4  |
| EO-122 | 15* | B | 638.781   | 1.319.317 | 2,07 | 11,9 | 117,4 |
| EO-123 | 15* | B | 619.903   | 1.218.738 | 1,97 | 11,1 | 115,9 |
| EO-124 | 16  | A | 298.034   | 965.910   | 3,24 | 27,2 | 98,3  |
| EO-125 | 16  | A | 224.680   | 1.117.856 | 4,98 | 26,0 | 104,4 |
| EO-126 | 16  | A | 309.544   | 1.248.852 | 4,03 | 25,2 | 103,9 |
| EO-127 | 16  | A | 948.878   | 1.673.240 | 1,76 | 12,1 | 118,3 |
| EO-128 | 16  | A | 818.397   | 1.495.586 | 1,83 | 8,7  | 117,3 |
| EO-129 | 16  | A | 977.295   | 1.737.272 | 1,78 | 10,2 | 117,9 |
| EO-130 | 16  | B | nd        | nd        | nd   | 23,4 | 108,4 |
| EO-131 | 16  | B | 2.081.910 | 3.452.185 | 1,66 | 18,8 | 109,6 |
| EO-132 | 16  | B | 532.105   | 1.344.631 | 2,53 | 14,0 | 116,9 |
| EO-133 | 16  | B | 695.741   | 1.436.589 | 2,06 | 12,2 | 115,9 |
| EO-134 | 16  | B | 534.242   | 1.293.709 | 2,42 | 11,4 | 116,2 |
| EO-135 | 17  | A | 648.033   | 1.336.868 | 2,06 | 12,1 | 113,4 |
| EO-136 | 17  | A | 617.052   | 1.308.548 | 2,12 | 10,6 | 114,1 |
| EO-137 | 17  | A | 615.830   | 1.311.092 | 2,13 | 11,2 | 113,7 |
| EO-138 | 17  | A | 508.453   | 1.427.296 | 2,81 | 5,1  | 121,9 |
| EO-139 | 17  | A | 568.577   | 1.500.181 | 2,64 | 5,5  | 121,0 |

ES 2 715 831 T3

|        |     |   |         |           |      |       |       |
|--------|-----|---|---------|-----------|------|-------|-------|
| EO-140 | 17  | A | 446.060 | 1.326.247 | 2,97 | 4,0** | 123,1 |
| EO-141 | 17* | B | 111.354 | 381.097   | 3,42 | 33,1  |       |
| EO-142 | 17* | B | 249.949 | 628.698   | 2,52 | 27,2  |       |
| EO-143 | 17* | B | 129.554 | 569.339   | 4,39 | 34,0  |       |
| EO-144 | 17* | B | 359.252 | 900.026   | 2,51 | 15,8  | 112,2 |
| EO-145 | 17* | B | 426.610 | 916.364   | 2,15 | 13,6  | 112,6 |
| EO-146 | 17* | B | 338.914 | 868.113   | 2,56 | 14,8  | 112,4 |
| EO-147 | 18  | A | 430.429 | 834.308   | 1,94 | 16,5  | 111,7 |
| EO-148 | 18  | A | 518.100 | 897.380   | 1,73 | 16,0  | 110,9 |
| EO-149 | 18  | A | 464.677 | 838.650   | 1,80 | 14,7  | 111,4 |
| EO-150 | 18  | A | 420.200 | 850.821   | 2,02 | 9,6   | 116,8 |
| EO-151 | 18  | A | 404.822 | 835.989   | 2,07 | 9,2   | 117,6 |
| EO-152 | 18  | A | 450.789 | 910.358   | 2,02 | 10,5  | 117,3 |
| EO-153 | 18* | B | 294.144 | 538.357   | 1,83 | 28,9  | 105,5 |
| EO-154 | 18* | B | 330.361 | 560.766   | 1,70 | 26,5  | 104,7 |
| EO-155 | 18* | B | 249.553 | 461.756   | 1,85 | 29,2  | 104,7 |
| EO-156 | 18* | B | 446.334 | 882.748   | 1,98 | 14,9  | 114,5 |
| EO-157 | 18* | B | 389.621 | 818.467   | 2,10 | 15,6  | 114,9 |
| EO-158 | 18* | B | 439.269 | 896.318   | 2,04 | 14,9  | 115,4 |

"nd" indica que el dato no estuvo disponible.

\*\*Valores fuera del intervalo de calibración

Tabla 3: Ejemplos de copolimerización de Etileno-1-deceno

| Ej. N° | Cat ID | Act ID | Cat (μmol) | T(°C) | tiempo de inactivación (s) | rendimiento (g) | Actividad (g/mmol·h) | Mn      | Mw      | PDI  |
|--------|--------|--------|------------|-------|----------------------------|-----------------|----------------------|---------|---------|------|
| ED-1   | 2      | B      | 0,025      | 80    | 190                        | 0,2759          | 209.323              | 184.273 | 274.235 | 1,49 |
| ED-2   | 2      | B      | 0,025      | 80    | 115                        | 0,3861          | 483.464              | 119.724 | 191.039 | 1,60 |
| ED-3   | 2      | B      | 0,025      | 100   | 1801                       | 0,2163          | 17.295               | 36.976  | 57.285  | 1,55 |
| ED-4   | 2      | B      | 0,025      | 100   | 1.801                      | 0,3247          | 25.957               | 39.604  | 66.204  | 1,67 |
| ED-5   | 2      | B      | 0,025      | 120   | 1.800                      | 0,1923          | 15.381               | 20.215  | 28.983  | 1,43 |
| ED-6   | 2      | B      | 0,025      | 120   | 1.802                      | 0,0491          | 3.923                | 26.138  | 39.770  | 1,52 |
| ED-7   | 2      | C      | 0,025      | 80    | 152                        | 0,4158          | 393.140              | 148.553 | 232.882 | 1,57 |
| ED-8   | 2      | C      | 0,025      | 80    | 133                        | 0,4576          | 494.332              | 137.274 | 227.241 | 1,66 |
| ED-9   | 2      | C      | 0,025      | 100   | 533                        | 0,4892          | 132.241              | 30.494  | 52.274  | 1,71 |

## ES 2 715 831 T3

| Ej. N° | Cat ID | Act ID | Cat (μmol) | T(°C) | tiempo de inactivación (s) | rendimiento (g) | Actividad (g/mmol·h) | Mn     | Mw     | PDI  |
|--------|--------|--------|------------|-------|----------------------------|-----------------|----------------------|--------|--------|------|
| ED-10  | 2      | C      | 0,025      | 100   | 465                        | 0,4316          | 133.686              | 37.284 | 63.945 | 1,72 |
| ED-11  | 2      | C      | 0,025      | 120   | 1.800                      | 0,0446          | 3.568                | 32.585 | 46.447 | 1,43 |
| ED-12  | 2      | C      | 0,025      | 120   | 1.802                      | 0,0375          | 2.997                | 33.062 | 49.171 | 1,49 |

Tabla 4a: Ejemplos de polimerización de Propileno y copolimerización de Etileno-Propileno - Parte 1.

| Ej. N° | Cat ID | Act ID | Cat ( $\mu\text{mol}$ ) | Iso-hexano (uL) | Tolu-eno (uL) | T ( $^{\circ}\text{C}$ ) | C2 (bar d) | Valor de inactivación máx. (bar) | tiempo de inactivación (s) | rendimiento (g) | Actividad (g/mmol•h) |
|--------|--------|--------|-------------------------|-----------------|---------------|--------------------------|------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------|----------------------|
| PP-1   | 2      | B      | 0,025                   | 3.869           | 231           | 70                       | 0          | 1,03                             | 32                         | 0,2408          | 1.070.222            |
| PP-2   | 2      | B      | 0,025                   | 3.869           | 231           | 70                       | 0          | 1,03                             | 29                         | 0,2728          | 1.345.315            |
| PP-3   | 2      | B      | 0,025                   | 3.869           | 231           | 70                       | 0          | 1,03                             | 36                         | 0,3330          | 1.317.363            |
| EP-1   | 2      | B      | 0,025                   | 3.849           | 231           | 70                       | 0,69       | 1,03                             | 25                         | 0,3019          | 1.738.944            |
| EP-2   | 2      | B      | 0,025                   | 3.829           | 231           | 70                       | 1,38       | 1,03                             | 22                         | 0,3053          | 1.971.444            |
| EP-3   | 2      | B      | 0,025                   | 3.829           | 231           | 70                       | 1,38       | 1,03                             | 24                         | 0,3097          | 1.897.736            |
| EP-4   | 2      | B      | 0,025                   | 3.809           | 231           | 70                       | 2,76       | 1,03                             | 17                         | 0,3197          | 2.740.286            |
| EP-5   | 2      | B      | 0,025                   | 3.809           | 231           | 70                       | 2,76       | 1,03                             | 18                         | 0,3268          | 2.614.400            |
| EP-6   | 2      | B      | 0,025                   | 3.789           | 231           | 70                       | 4,14       | 1,03                             | 17                         | 0,3218          | 2.758.286            |
| EP-7   | 2      | B      | 0,025                   | 3.789           | 231           | 70                       | 4,14       | 1,03                             | 14                         | 0,3330          | 3.425.143            |
| EP-8   | 2      | B      | 0,025                   | 3.769           | 231           | 70                       | 5,52       | 1,03                             | 16                         | 0,3254          | 2.928.600            |
| EP-9   | 2      | B      | 0,025                   | 3.769           | 231           | 70                       | 5,52       | 1,03                             | 14                         | 0,3459          | 3.662.471            |
| PP-4   | 2      | B      | 0,012                   | 3.916           | 184           | 70                       | 0          | 1,03                             | 73                         | 0,1714          | 700.545              |
| PP-5   | 2      | B      | 0,012                   | 3.916           | 184           | 70                       | 0          | 1,03                             | 79                         | 0,2490          | 946.768              |
| PP-6   | 2      | B      | 0,012                   | 3.916           | 184           | 100                      | 0          | 1,03                             | 92                         | 0,1555          | 504.870              |
| PP-7   | 2      | B      | 0,012                   | 3.916           | 184           | 100                      | 0          | 1,03                             | 68                         | 0,1661          | 738.222              |
| PP-8   | 2      | B      | 0,015                   | 3.895           | 205           | 70                       | 0          | 1,03                             | 66                         | 0,2865          | 1.041.818            |
| PP-9   | 2      | B      | 0,015                   | 3.895           | 205           | 70                       | 0          | 1,03                             | 64                         | 0,2663          | 1.003.328            |
| PP-10  | 2      | B      | 0,015                   | 3.895           | 205           | 100                      | 0          | 1,03                             | 88                         | 0,1681          | 457.415              |



ES 2 715 831 T3

|       |    |   |       |       |     |     |      |      |     |        |           |
|-------|----|---|-------|-------|-----|-----|------|------|-----|--------|-----------|
| PP-11 | 2  | B | 0,015 | 3.895 | 205 | 100 | 0    | 1,03 | 79  | 0,1815 | 550.000   |
| PP-12 | 2  | C | 0,012 | 3.916 | 184 | 70  | 0    | 1,03 | 90  | 0,2335 | 779.199   |
| PP-13 | 2  | C | 0,012 | 3.916 | 184 | 70  | 0    | 1,03 | 113 | 0,2297 | 610.904   |
| PP-14 | 2  | C | 0,012 | 3.916 | 184 | 100 | 0    | 1,03 | 138 | 0,1663 | 360.999   |
| PP-15 | 2  | C | 0,012 | 3.916 | 184 | 100 | 0    | 1,03 | 73  | 0,1971 | 814.463   |
| PP-16 | 2  | C | 0,015 | 3.895 | 205 | 70  | 0    | 1,03 | 243 | 0,1566 | 154.986   |
| PP-17 | 2  | C | 0,015 | 3.895 | 205 | 70  | 0    | 1,03 | 142 | 0,1520 | 256.180   |
| PP-18 | 2  | C | 0,015 | 3.895 | 205 | 100 | 0    | 1,03 | 88  | 0,1644 | 446.840   |
| PP-19 | 2  | C | 0,015 | 3.895 | 205 | 100 | 0    | 1,03 | 66  | 0,1983 | 723.283   |
| PP-20 | 12 | B | 0,020 | 3.790 | 310 | 70  | 0    | 1,38 | 154 | 0,2265 | 264.054   |
| PP-21 | 12 | B | 0,020 | 3.790 | 310 | 70  | 0    | 1,38 | 159 | 0,1751 | 198.226   |
| EP-10 | 12 | B | 0,020 | 3.770 | 310 | 70  | 0,69 | 1,38 | 100 | 0,2047 | 368.460   |
| EP-11 | 12 | B | 0,020 | 3.770 | 310 | 70  | 0,69 | 1,38 | 112 | 0,1877 | 302.471   |
| EP-12 | 12 | B | 0,020 | 3.750 | 310 | 70  | 1,38 | 1,38 | 93  | 0,1998 | 385.054   |
| EP-13 | 12 | B | 0,020 | 3.750 | 310 | 70  | 1,38 | 1,38 | 91  | 0,2064 | 409.163   |
| EP-14 | 12 | B | 0,020 | 3.730 | 310 | 70  | 2,76 | 1,38 | 75  | 0,2028 | 486.072   |
| EP-15 | 12 | B | 0,020 | 3.730 | 310 | 70  | 2,76 | 1,38 | 74  | 0,2148 | 523.194   |
| EP-16 | 12 | B | 0,020 | 3.710 | 310 | 70  | 4,14 | 1,38 | 55  | 0,2453 | 810.165   |
| EP-17 | 12 | B | 0,020 | 3.710 | 310 | 70  | 4,14 | 1,38 | 58  | 0,2615 | 811.552   |
| EP-18 | 12 | B | 0,020 | 3.690 | 310 | 70  | 5,52 | 1,38 | 47  | 0,2873 | 1.112.129 |
| EP-19 | 12 | B | 0,020 | 3.690 | 310 | 70  | 5,52 | 1,38 | 43  | 0,2860 | 1.200.000 |
| PP-22 | 14 | B | 0,020 | 3.790 | 310 | 70  | 0    | 1,38 | 144 | 0,2353 | 293.310   |

ES 2 715 831 T3

|       |    |   |       |       |     |     |      |      |     |        |           |
|-------|----|---|-------|-------|-----|-----|------|------|-----|--------|-----------|
| PP-23 | 14 | B | 0,020 | 3.790 | 310 | 70  | 0    | 1,38 | 156 | 0,2393 | 275.585   |
| PP-24 | 14 | B | 0,040 | 3.832 | 268 | 70  | 0    | 1,03 | 98  | 0,2318 | 212.228   |
| PP-25 | 14 | B | 0,040 | 3.832 | 268 | 70  | 0    | 1,03 | 96  | 0,2349 | 220.448   |
| PP-26 | 14 | B | 0,040 | 3.832 | 268 | 100 | 0    | 1,03 | 107 | 0,1530 | 129.296   |
| PP-27 | 14 | B | 0,040 | 3.832 | 268 | 100 | 0    | 1,03 | 64  | 0,1855 | 260.452   |
| EP-20 | 14 | B | 0,020 | 3.770 | 310 | 70  | 0,69 | 1,38 | 78  | 0,2129 | 492.571   |
| EP-21 | 14 | B | 0,020 | 3.770 | 310 | 70  | 0,69 | 1,38 | 68  | 0,2240 | 589.474   |
| EP-22 | 14 | B | 0,020 | 3.750 | 310 | 70  | 1,38 | 1,38 | 61  | 0,2170 | 644.554   |
| EP-23 | 14 | B | 0,020 | 3.750 | 310 | 70  | 1,38 | 1,38 | 66  | 0,2364 | 648.659   |
| EP-24 | 14 | B | 0,020 | 3.730 | 310 | 70  | 2,76 | 1,38 | 64  | 0,2327 | 653.448   |
| EP-25 | 14 | B | 0,020 | 3.730 | 310 | 70  | 2,76 | 1,38 | 52  | 0,2404 | 835.367   |
| EP-26 | 14 | B | 0,025 | 3.855 | 205 | 70  | 2,76 | 1,03 | 79  | 0,1662 | 301.421   |
| EP-27 | 14 | B | 0,025 | 3.855 | 205 | 70  | 2,76 | 1,03 | 46  | 0,1978 | 624.632   |
| EP-28 | 14 | B | 0,025 | 3.855 | 205 | 100 | 2,76 | 1,03 | 53  | 0,1552 | 422.473   |
| EP-29 | 14 | B | 0,025 | 3.855 | 205 | 100 | 2,76 | 1,03 | 45  | 0,1622 | 520.196   |
| EP-30 | 14 | B | 0,020 | 3.710 | 310 | 70  | 4,14 | 1,38 | 55  | 0,2484 | 812.945   |
| EP-31 | 14 | B | 0,020 | 3.710 | 310 | 70  | 4,14 | 1,38 | 50  | 0,2831 | 1.011.071 |
| EP-32 | 14 | B | 0,025 | 3.835 | 205 | 70  | 4,14 | 1,03 | 50  | 0,2182 | 630.940   |
| EP-33 | 14 | B | 0,025 | 3.835 | 205 | 70  | 4,14 | 1,03 | 37  | 0,2686 | 1.039.742 |
| EP-34 | 14 | B | 0,025 | 3.835 | 205 | 100 | 4,14 | 1,03 | 35  | 0,1695 | 695.385   |
| EP-35 | 14 | B | 0,025 | 3.835 | 205 | 100 | 4,14 | 1,03 | 31  | 0,1761 | 818.013   |
| EP-36 | 14 | B | 0,020 | 3.690 | 310 | 70  | 5,52 | 1,38 | 41  | 0,2630 | 1.163.145 |

ES 2 715 831 T3

|       |    |   |       |       |     |     |      |      |     |        |           |
|-------|----|---|-------|-------|-----|-----|------|------|-----|--------|-----------|
| EP-37 | 14 | B | 0,020 | 3.690 | 310 | 70  | 5,52 | 1,38 | 36  | 0,2650 | 1.336.134 |
| PP-28 | 14 | C | 0,040 | 3.832 | 268 | 70  | 0    | 1,03 | 289 | 0,1597 | 49.820    |
| PP-29 | 14 | C | 0,040 | 3.832 | 268 | 70  | 0    | 1,03 | 202 | 0,1732 | 77.168    |
| PP-30 | 14 | C | 0,040 | 3.832 | 268 | 100 | 0    | 1,03 | 149 | 0,1509 | 91.455    |
| PP-31 | 14 | C | 0,040 | 3.832 | 268 | 100 | 0    | 1,03 | 182 | 0,1421 | 70.231    |
| EP-38 | 14 | C | 0,025 | 3.855 | 205 | 70  | 2,76 | 1,03 | 57  | 0,2299 | 576.753   |
| EP-39 | 14 | C | 0,025 | 3.855 | 205 | 70  | 2,76 | 1,03 | 71  | 0,2006 | 409.736   |
| EP-40 | 14 | C | 0,025 | 3.855 | 205 | 100 | 2,76 | 1,03 | 51  | 0,1450 | 413.465   |
| EP-41 | 14 | C | 0,025 | 3.855 | 205 | 100 | 2,76 | 1,03 | 44  | 0,1710 | 564.771   |
| EP-42 | 14 | C | 0,025 | 3.835 | 205 | 70  | 4,14 | 1,03 | 35  | 0,2880 | 1.171.525 |
| EP-43 | 14 | C | 0,025 | 3.835 | 205 | 100 | 4,14 | 1,03 | 48  | 0,1611 | 485.322   |
| EP-44 | 14 | C | 0,025 | 3.835 | 205 | 100 | 4,14 | 1,03 | 51  | 0,1472 | 414.810   |
| PP-32 | 16 | B | 0,012 | 3.899 | 201 | 70  | 0    | 0,69 | 111 | 0,1903 | 514.324   |
| PP-33 | 16 | B | 0,012 | 3.899 | 201 | 70  | 0    | 0,69 | 123 | 0,2105 | 513.415   |
| EP-45 | 16 | B | 0,012 | 3.879 | 201 | 70  | 0,69 | 0,69 | 33  | 0,2823 | 2.589.908 |
| EP-46 | 16 | B | 0,012 | 3.879 | 201 | 70  | 0,69 | 0,69 | 31  | 0,2501 | 2.436.039 |
| EP-47 | 16 | B | 0,012 | 3.859 | 201 | 70  | 1,38 | 0,69 | 28  | 0,2713 | 2.927.698 |
| EP-48 | 16 | B | 0,012 | 3.859 | 201 | 70  | 1,38 | 0,69 | 28  | 0,2819 | 3.042.086 |
| EP-49 | 16 | B | 0,012 | 3.839 | 201 | 70  | 2,76 | 0,69 | 22  | 0,2818 | 3.808.108 |
| EP-50 | 16 | B | 0,012 | 3.839 | 201 | 70  | 2,76 | 0,69 | 24  | 0,3049 | 3.827.197 |
| EP-51 | 16 | B | 0,012 | 3.819 | 201 | 70  | 4,14 | 0,69 | 18  | 0,2868 | 4.861.017 |
| EP-52 | 16 | B | 0,012 | 3.819 | 201 | 70  | 4,14 | 0,69 | 18  | 0,3357 | 5.657.865 |

ES 2 715 831 T3

|        |     |   |       |       |     |    |      |      |     |        |           |
|--------|-----|---|-------|-------|-----|----|------|------|-----|--------|-----------|
| EP-53  | 16  | B | 0,012 | 3.799 | 201 | 70 | 5,52 | 0,69 | 15  | 0,3107 | 6.052.597 |
| EP-54  | 16  | B | 0,012 | 3.799 | 201 | 70 | 5,52 | 0,69 | 13  | 0,3002 | 6.874.809 |
| CPP-1  | C-A | B | 0,020 | 3.790 | 310 | 70 | 0    | 1,38 | 119 | 0,2449 | 372.000   |
| CPP-2  | C-A | B | 0,020 | 3.790 | 310 | 70 | 0    | 1,38 | 133 | 0,2616 | 354.578   |
| CEP-1  | C-A | B | 0,020 | 3.770 | 310 | 70 | 0,69 | 1,38 | 92  | 0,1996 | 390.098   |
| CEP-2  | C-A | B | 0,020 | 3.770 | 310 | 70 | 0,69 | 1,38 | 106 | 0,2013 | 341.830   |
| CEP-3  | C-A | B | 0,020 | 3.750 | 310 | 70 | 1,38 | 1,38 | 99  | 0,1781 | 323.491   |
| CEP-4  | C-A | B | 0,020 | 3.750 | 310 | 70 | 1,38 | 1,38 | 101 | 0,1954 | 348.583   |
| CEP-5  | C-A | B | 0,020 | 3.730 | 310 | 70 | 2,76 | 1,38 | 77  | 0,1900 | 443.005   |
| CEP-6  | C-A | B | 0,020 | 3.730 | 310 | 70 | 2,76 | 1,38 | 74  | 0,2010 | 488.919   |
| CEP-7  | C-A | B | 0,020 | 3.710 | 310 | 70 | 4,14 | 1,38 | 62  | 0,1996 | 581.359   |
| CEP-8  | C-A | B | 0,020 | 3.710 | 310 | 70 | 4,14 | 1,38 | 67  | 0,2271 | 612.864   |
| CEP-9  | C-A | B | 0,020 | 3.690 | 310 | 70 | 5,52 | 1,38 | 44  | 0,1503 | 619.085   |
| CEP-10 | C-A | B | 0,020 | 3.690 | 310 | 70 | 5,52 | 1,38 | 45  | 0,1803 | 722.806   |
| CPP-3  | C-B | B | 0,020 | 3.790 | 310 | 70 | 0    | 1,38 | 158 | 0,2327 | 265.943   |
| CPP-4  | C-B | B | 0,020 | 3.790 | 310 | 70 | 0    | 1,38 | 159 | 0,2146 | 243.096   |
| CEP-11 | C-B | B | 0,020 | 3.770 | 310 | 70 | 0,69 | 1,38 | 107 | 0,1954 | 328.097   |
| CEP-12 | C-B | B | 0,020 | 3.770 | 310 | 70 | 0,69 | 1,38 | 97  | 0,2165 | 400.926   |
| CEP-13 | C-B | B | 0,020 | 3.750 | 310 | 70 | 1,38 | 1,38 | 85  | 0,2107 | 448.298   |
| CEP-14 | C-B | B | 0,020 | 3.750 | 310 | 70 | 1,38 | 1,38 | 75  | 0,2229 | 533.537   |
| CEP-15 | C-B | B | 0,020 | 3.730 | 310 | 70 | 2,76 | 1,38 | 76  | 0,2110 | 503.046   |
| CEP-16 | C-B | B | 0,020 | 3.730 | 310 | 70 | 2,76 | 1,38 | 67  | 0,2206 | 589.139   |

|        |     |   |       |       |     |    |      |      |       |        |           |
|--------|-----|---|-------|-------|-----|----|------|------|-------|--------|-----------|
| CEP-17 | C-B | B | 0,020 | 3.710 | 310 | 70 | 4,14 | 1,38 | 57    | 0,2388 | 752.785   |
| CEP-18 | C-B | B | 0,020 | 3.710 | 310 | 70 | 4,14 | 1,38 | 59    | 0,2460 | 756.923   |
| CEP-19 | C-B | B | 0,020 | 3.690 | 310 | 70 | 5,52 | 1,38 | 43    | 0,2672 | 1.129.014 |
| CEP-20 | C-B | B | 0,020 | 3.690 | 310 | 70 | 5,52 | 1,38 | 41    | 0,2701 | 1.197.488 |
| CPP-5  | C-C | B | 0,080 | 3.664 | 436 | 70 | 0    | 0,83 | 2.423 | 0,1071 | 1.989     |
| CPP-6  | C-C | B | 0,080 | 3.664 | 436 | 70 | 0    | 0,83 | 2.215 | 0,1037 | 2.107     |
| CEP-21 | C-C | B | 0,040 | 3.812 | 268 | 70 | 0,69 | 0,83 | 1.212 | 0,0795 | 5.905     |
| CEP-22 | C-C | B | 0,040 | 3.812 | 268 | 70 | 0,69 | 0,83 | 930   | 0,0778 | 7.531     |
| CEP-23 | C-C | B | 0,040 | 3.792 | 268 | 70 | 1,38 | 0,83 | 676   | 0,0807 | 10.741    |
| CEP-24 | C-C | B | 0,040 | 3.792 | 268 | 70 | 1,38 | 0,83 | 576   | 0,0812 | 12.688    |
| CEP-25 | C-C | B | 0,040 | 3.772 | 268 | 70 | 2,76 | 0,83 | 327   | 0,0761 | 20.932    |
| CEP-26 | C-C | B | 0,040 | 3.772 | 268 | 70 | 2,76 | 0,83 | 324   | 0,0779 | 21.619    |
| CEP-27 | C-C | B | 0,040 | 3.752 | 268 | 70 | 4,14 | 0,83 | 221   | 0,0769 | 31.317    |
| CEP-28 | C-C | B | 0,040 | 3.752 | 268 | 70 | 4,14 | 0,83 | 206   | 0,0777 | 33.897    |
| CEP-29 | C-C | B | 0,040 | 3.732 | 268 | 70 | 5,52 | 0,83 | 160   | 0,0825 | 46.319    |
| CEP-30 | C-C | B | 0,040 | 3.732 | 268 | 70 | 5,52 | 0,83 | 169   | 0,0840 | 44.813    |
| CPP-7  | C-D | B | 0,025 | 3.869 | 231 | 70 | 0    | 0,83 | 209   | 0,1795 | 123.438   |
| CPP-8  | C-D | B | 0,025 | 3.869 | 231 | 70 | 0    | 0,83 | 191   | 0,1721 | 130.023   |
| CEP-31 | C-D | B | 0,025 | 3.849 | 231 | 70 | 0,69 | 0,83 | 130   | 0,1845 | 205.000   |
| CEP-32 | C-D | B | 0,025 | 3.849 | 231 | 70 | 0,69 | 0,83 | 81    | 0,2568 | 457.098   |
| CEP-33 | C-D | B | 0,025 | 3.829 | 231 | 70 | 1,38 | 0,83 | 121   | 0,1647 | 195.683   |
| CEP-34 | C-D | B | 0,025 | 3.829 | 231 | 70 | 1,38 | 0,83 | 182   | 0,1248 | 98.580    |

|        |     |   |       |       |     |    |      |      |     |        |           |
|--------|-----|---|-------|-------|-----|----|------|------|-----|--------|-----------|
| CEP-35 | C-D | B | 0,025 | 3.809 | 231 | 70 | 2,76 | 0,83 | 42  | 0,2829 | 969.943   |
| CEP-36 | C-D | B | 0,025 | 3.809 | 231 | 70 | 2,76 | 0,83 | 49  | 0,3139 | 926.262   |
| CEP-37 | C-D | B | 0,025 | 3.789 | 231 | 70 | 4,14 | 0,83 | 103 | 0,1457 | 203.302   |
| CEP-38 | C-D | B | 0,025 | 3.789 | 231 | 70 | 4,14 | 0,83 | 34  | 0,2770 | 1.183.620 |
| CEP-39 | C-D | B | 0,025 | 3.769 | 231 | 70 | 5,52 | 0,83 | 39  | 0,2553 | 942.646   |
| CEP-40 | C-D | B | 0,025 | 3.769 | 231 | 70 | 5,52 | 0,83 | 32  | 0,3078 | 1.402.633 |
| CPP-9  | C-E | B | 0,015 | 3.843 | 257 | 70 | 0    | 1,38 | 66  | 0,3674 | 1.346.198 |
| CPP-10 | C-E | B | 0,015 | 3.843 | 257 | 70 | 0    | 1,38 | 71  | 0,3655 | 1.237.236 |
| CPP-11 | C-E | B | 0,015 | 3.843 | 257 | 70 | 0    | 1,38 | 72  | 0,3585 | 1.195.000 |
| CPP-12 | C-E | B | 0,015 | 3.843 | 257 | 70 | 0    | 1,38 | 71  | 0,3706 | 1.261.617 |
| CEP-41 | C-E | B | 0,015 | 3.803 | 257 | 70 | 2,76 | 1,38 | 22  | 0,3874 | 4.169.327 |
| CEP-42 | C-E | B | 0,015 | 3.803 | 257 | 70 | 2,76 | 1,38 | 22  | 0,3980 | 4.422.222 |
| CEP-43 | C-E | B | 0,015 | 3.803 | 257 | 70 | 2,76 | 1,38 | 23  | 0,3957 | 4.183.612 |
| CEP-44 | C-E | B | 0,015 | 3.803 | 257 | 70 | 2,76 | 1,38 | 22  | 0,3927 | 4.363.333 |
| CEP-45 | C-E | B | 0,015 | 3.763 | 257 | 70 | 5,52 | 1,38 | 17  | 0,4360 | 6.048.555 |
| CEP-46 | C-E | B | 0,015 | 3.763 | 257 | 70 | 5,52 | 1,38 | 17  | 0,4172 | 5.855.439 |
| CEP-47 | C-E | B | 0,015 | 3.763 | 257 | 70 | 5,52 | 1,38 | 19  | 0,4824 | 6.224.516 |
| CEP-48 | C-E | B | 0,015 | 3.763 | 257 | 70 | 5,52 | 1,38 | 21  | 0,3735 | 4.372.683 |

Tabla 4b: Ejemplos de polimerización de Propileno y copolimerización de Etileno-Propileno - Parte 2.

| Ej. N° | Cat ID | Act ID | Mn     | Mw     | PDI  | C2 (% en peso) | T <sub>m</sub> (°C) | % vinileno | % trisub | % vinilo | % vinilideno |
|--------|--------|--------|--------|--------|------|----------------|---------------------|------------|----------|----------|--------------|
| PP-1   | 2      | B      | 9.638  | 28.402 | 2,95 |                | 141,3               | 0,0        | 7,2      | 79,3     | 13,5         |
| PP-2   | 2      | B      | 9.852  | 27.279 | 2,77 |                | 140,7               | 1,1        | 2,6      | 81,6     | 14,7         |
| PP-3   | 2      | B      | 8.027  | 26.634 | 3,32 |                | 140,6               | 0,0        | 1,5      | 83,8     | 14,7         |
| EP-1   | 2      | B      | 9.950  | 34.071 | 3,42 | 6,7            | 100,3               | 0,8        | 1,6      | 82,6     | 15,1         |
| EP-2   | 2      | B      | 10.701 | 38.543 | 3,60 | 11,2           | 90,1                | 0,0        | 1,5      | 83,1     | 15,4         |
| EP-3   | 2      | B      | 10.167 | 38.311 | 3,77 | 9,4            | 91,9                | 0,0        | 1,1      | 85,1     | 13,8         |
| EP-4   | 2      | B      | 9.576  | 41.253 | 4,31 | 14,6           |                     | 0,0        | 0,9      | 84,5     | 14,5         |
| EP-5   | 2      | B      | 9.235  | 40.154 | 4,35 | 13,6           |                     | 0,0        | 1,4      | 84,6     | 13,9         |
| EP-6   | 2      | B      | 9.301  | 44.887 | 4,83 | 15,3           |                     | 0,6        | 2,3      | 82,7     | 14,3         |
| EP-7   | 2      | B      | 9.096  | 42.947 | 4,72 | 17,4           |                     | 0,8        | 2,9      | 82,1     | 14,2         |
| EP-8   | 2      | B      | 10.427 | 51.822 | 4,97 | 19,2           |                     | 1,2        | 4,3      | 80,9     | 13,7         |
| EP-9   | 2      | B      | 9.147  | 49.408 | 5,40 | 27,8           |                     | 1,9        | 7,8      | 77,5     | 12,8         |
| PP-4   | 2      | B      | 23.592 | 45.180 | 1,92 |                | 146,7               | 0,0        | 8,5      | 74,4     | 17,1         |
| PP-5   | 2      | B      | 19.627 | 43.962 | 2,24 |                | 145,8               | 4,6        | 5,5      | 77,1     | 12,8         |
| PP-6   | 2      | B      | 5.823  | 10.579 | 1,82 |                | 138,7               | 0,7        | 2,6      | 88,8     | 7,9          |
| PP-7   | 2      | B      | 5.585  | 9.840  | 1,76 |                | 136,8               | 0,6        | 5,1      | 85,0     | 9,3          |
| PP-8   | 2      | B      | 15.798 | 39.708 | 2,51 |                | 144,8               | 2,5        | 14,4     | 66,9     | 16,3         |
| PP-9   | 2      | B      | 15.230 | 39.075 | 2,57 |                | 144,3               | 0,0        | 2,4      | 87,4     | 10,2         |
| PP-10  | 2      | B      | 5.606  | 10.137 | 1,81 |                | 138,0               | 1,0        | 3,2      | 89,0     | 6,8          |
| PP-11  | 2      | B      | 4.809  | 9.027  | 1,88 |                | 136,0               | 1,4        | 3,8      | 87,9     | 6,9          |

ES 2 715 831 T3

|       |    |   |        |         |      |      |       |     |      |      |      |
|-------|----|---|--------|---------|------|------|-------|-----|------|------|------|
| PP-12 | 2  | C | 31.704 | 66.032  | 2,08 |      | 147,9 | 0,0 | 10,6 | 80,3 | 9,1  |
| PP-13 | 2  | C | 34.261 | 68.830  | 2,01 |      | 148,2 | 2,3 | 16,3 | 73,3 | 8,1  |
| PP-14 | 2  | C | 8.493  | 15.276  | 1,80 |      | 140,9 | 0,0 | 0,9  | 93,6 | 5,6  |
| PP-15 | 2  | C | 6.720  | 12.807  | 1,91 |      | 138,0 | 1,0 | 2,1  | 92,8 | 4,1  |
| PP-16 | 2  | C | 69.487 | 119.005 | 1,71 |      | 152,0 | 3,7 | 16,7 | 59,3 | 20,4 |
| PP-17 | 2  | C | 49.419 | 90.662  | 1,83 |      | 150,4 | 0,0 | 11,3 | 75,5 | 13,2 |
| PP-18 | 2  | C | 6.371  | 11.709  | 1,84 |      | 137,6 | 0,9 | 2,2  | 93,2 | 3,7  |
| PP-19 | 2  | C | 5.813  | 11.048  | 1,90 |      | 136,5 | 0,0 | 1,8  | 94,4 | 3,9  |
| PP-20 | 12 | B | 34.622 | 49.928  | 1,44 |      | 139,4 | 0,0 | 0,0  | 54,5 | 45,5 |
| PP-21 | 12 | B | 33.780 | 48.236  | 1,43 |      | 139,7 | 0,0 | 14,0 | 56,1 | 29,8 |
| EP-10 | 12 | B | 26.816 | 42.824  | 1,60 | 8,5  | 96,2  | 1,2 | 0,0  | 51,2 | 47,6 |
| EP-11 | 12 | B | 28.678 | 45.051  | 1,57 | 9,0  | 100,2 | 2,6 | 15,7 | 41,7 | 40,0 |
| EP-12 | 12 | B | 28.359 | 45.205  | 1,59 | 11,1 |       | 0,0 | 0,0  | 51,9 | 48,1 |
| EP-13 | 12 | B | 28.717 | 46.258  | 1,61 | 9,1  |       | 3,3 | 4,4  | 47,8 | 44,4 |
| EP-14 | 12 | B | 33.914 | 55.114  | 1,63 | 15,4 |       | 0,0 | 1,4  | 48,6 | 50,0 |
| EP-15 | 12 | B | 30.289 | 50.468  | 1,67 | 13,4 |       | 0,0 | 1,1  | 54,4 | 44,4 |
| EP-16 | 12 | B | 28.818 | 51.643  | 1,79 | 17,6 |       | 1,0 | 10,3 | 45,4 | 43,3 |
| EP-17 | 12 | B | 25.971 | 47.922  | 1,85 | 16,6 |       | 1,1 | 5,3  | 52,6 | 41,1 |
| EP-18 | 12 | B | 21.946 | 48.382  | 2,20 | 20,6 |       | 0,9 | 3,5  | 44,2 | 51,3 |
| EP-19 | 12 | B | 23.068 | 47.223  | 2,05 | 20,4 |       | 1,0 | 2,9  | 53,3 | 42,9 |
| PP-22 | 14 | B | 23.015 | 34.305  | 1,49 |      | 137,5 | 1,8 | 4,4  | 67,3 | 26,5 |
| PP-23 | 14 | B | 21.775 | 32.897  | 1,51 |      | 137,7 | 3,2 | 8,0  | 64,0 | 24,8 |



ES 2 715 831 T3

|       |    |   |        |        |      |      |       |     |      |      |      |
|-------|----|---|--------|--------|------|------|-------|-----|------|------|------|
| PP-24 | 14 | B | 12.960 | 26.637 | 2,06 |      | 136,1 | 0,0 | 6,7  | 64,0 | 29,3 |
| PP-25 | 14 | B | 13.465 | 26.822 | 1,99 |      | 136,8 | 2,8 | 6,8  | 63,8 | 26,6 |
| PP-26 | 14 | B | 4.143  | 6.698  | 1,62 |      | 123,3 | 1,1 | 11,7 | 70,0 | 17,2 |
| PP-27 | 14 | B | 3.947  | 6.552  | 1,66 |      | 122,8 | 1,1 | 4,3  | 71,2 | 23,4 |
| EP-20 | 14 | B | 20.710 | 32.957 | 1,59 | 3,0  |       | 1,4 | 5,8  | 65,5 | 27,3 |
| EP-21 | 14 | B | 21.367 | 33.415 | 1,56 | 6,1  | 92,1  | 1,4 | 2,8  | 66,0 | 29,8 |
| EP-22 | 14 | B | 18.690 | 30.217 | 1,62 | 8,7  | 84,5  | 2,5 | 1,2  | 66,0 | 30,2 |
| EP-23 | 14 | B | 17.875 | 29.992 | 1,68 | 8,9  | 84,8  | 0,6 | 3,0  | 65,1 | 31,3 |
| EP-24 | 14 | B | 24.261 | 40.211 | 1,66 | 13,7 | 84,2  | 1,4 | 3,6  | 63,8 | 31,2 |
| EP-25 | 14 | B | 22.976 | 38.365 | 1,67 | 12,8 |       | 2,1 | 4,1  | 62,8 | 31,0 |
| EP-26 | 14 | B | 26.727 | 51.710 | 1,93 | 12,9 |       | 4,9 | 13,0 | 50,4 | 31,7 |
| EP-27 | 14 | B | 20.556 | 41.140 | 2,00 | 15,8 |       | 3,5 | 11,1 | 57,6 | 27,8 |
| EP-28 | 14 | B | 6.548  | 12.395 | 1,89 | 19,3 |       | 0,5 | 2,2  | 69,5 | 27,7 |
| EP-29 | 14 | B | 6.251  | 11.881 | 1,90 | 19,2 |       | 0,5 | 1,8  | 69,6 | 28,1 |
| EP-30 | 14 | B | 21.929 | 39.968 | 1,82 | 21,0 |       | 0,9 | 4,6  | 62,0 | 32,4 |
| EP-31 | 14 | B | 18.133 | 35.440 | 1,95 | 20,3 | 118,7 | 0,0 | 0,8  | 64,1 | 35,2 |
| EP-32 | 14 | B | 22.011 | 49.009 | 2,23 | 18,9 |       | 3,0 | 9,8  | 57,1 | 30,1 |
| EP-33 | 14 | B | 15.005 | 38.214 | 2,55 | 18,9 |       | 3,6 | 19,8 | 55,3 | 21,3 |
| EP-34 | 14 | B | 6.499  | 13.213 | 2,03 | 25,0 |       | 1,5 | 6,1  | 67,6 | 24,7 |
| EP-35 | 14 | B | 6.333  | 13.207 | 2,09 | 24,6 |       | 0,0 | 0,5  | 70,8 | 28,6 |
| EP-36 | 14 | B | 16.660 | 48.598 | 2,92 | 25,7 | 137,9 | 0,0 | 1,7  | 65,0 | 33,3 |
| EP-37 | 14 | B | 16.087 | 39.315 | 2,44 | 26,9 |       | 0,0 | 3,9  | 64,1 | 32,0 |

|       |    |   |        |        |      |      |       |     |      |      |      |
|-------|----|---|--------|--------|------|------|-------|-----|------|------|------|
| PP-28 | 14 | C | 31.451 | 54.060 | 1,72 |      | 139,5 | 1,4 | 5,6  | 80,6 | 12,5 |
| PP-29 | 14 | C | 28.047 | 48.549 | 1,73 |      | 138,2 | 0,0 | 0,0  | 88,0 | 12,0 |
| PP-30 | 14 | C | 5.681  | 9.837  | 1,73 |      | 124,7 | 0,7 | 2,7  | 89,6 | 7,0  |
| PP-31 | 14 | C | 5.323  | 9.264  | 1,74 |      | 125,4 | 1,3 | 3,7  | 87,1 | 7,9  |
| EP-38 | 14 | C | 28.030 | 62.608 | 2,23 | 17,2 |       | 3,6 | 7,1  | 75,0 | 14,3 |
| EP-39 | 14 | C | 34.179 | 71.414 | 2,09 | 18,2 |       | 3,3 | 18,7 | 69,2 | 8,8  |
| EP-40 | 14 | C | 11.078 | 21.485 | 1,94 | 22,1 |       | 1,8 | 3,1  | 85,1 | 10,1 |
| EP-41 | 14 | C | 8.349  | 16.728 | 2,00 | 20,3 |       | 1,3 | 2,5  | 88,6 | 7,6  |
| EP-42 | 14 | C | 22.419 | 59.214 | 2,64 | 19,0 |       | 3,0 | 11,2 | 71,6 | 14,2 |
| EP-43 | 14 | C | 11.508 | 24.271 | 2,11 | 27,8 |       | 2,6 | 7,0  | 80,9 | 9,6  |
| EP-44 | 14 | C | 12.324 | 24.099 | 1,96 | 27,8 |       | 1,7 | 6,7  | 82,1 | 9,6  |
| PP-32 | 16 | B | 47.429 | 82.418 | 1,74 |      | 151,5 | 0,0 | 13,0 | 75,9 | 11,1 |
| PP-33 | 16 | B | 42.074 | 78.314 | 1,86 |      | 150,7 | 7,6 | 21,5 | 62,0 | 8,9  |
| EP-45 | 16 | B | 17.652 | 56.954 | 3,23 | 8,8  |       | 2,0 | 4,7  | 78,7 | 14,7 |
| EP-46 | 16 | B | 16.256 | 54.287 | 3,34 | 8,3  |       | 0,0 | 0,0  | 86,9 | 13,1 |
| EP-47 | 16 | B | 16.632 | 61.724 | 3,71 | 11,4 |       | 2,5 | 5,7  | 77,2 | 14,6 |
| EP-48 | 16 | B | 16.261 | 63.177 | 3,89 | 12,8 |       | 2,5 | 5,5  | 79,1 | 12,9 |
| EP-49 | 16 | B | 15.300 | 65.806 | 4,30 | 16,1 |       | 2,3 | 5,7  | 78,2 | 13,8 |
| EP-50 | 16 | B | 14.261 | 70.657 | 4,95 | 15,3 |       | 2,6 | 7,2  | 76,3 | 13,9 |
| EP-51 | 16 | B | 13.162 | 82.508 | 6,27 | 21,0 |       | 1,5 | 7,8  | 77,9 | 12,7 |
| EP-52 | 16 | B | 13.629 | 87.474 | 6,42 | 19,8 |       | 1,9 | 6,1  | 77,8 | 14,2 |
| EP-53 | 16 | B | 12.831 | 98.154 | 7,65 | 25,2 |       | 1,7 | 7,3  | 73,2 | 17,9 |

|        |     |   |        |         |      |      |       |       |     |      |      |      |
|--------|-----|---|--------|---------|------|------|-------|-------|-----|------|------|------|
| EP-54  | 16  | B | 13.417 | 97.515  | 7,27 | 24,4 |       |       | 1,4 | 4,5  | 79,1 | 15,0 |
| CPP-1  | C-A | B | 25.220 | 53.948  | 2,14 |      | 138,7 |       | 3,3 | 4,4  | 37,8 | 54,4 |
| CPP-2  | C-A | B | 28.677 | 44.260  | 1,54 |      | 138,4 |       | 5,3 | 7,4  | 38,9 | 48,4 |
| CEP-1  | C-A | B | 32.880 | 52.880  | 1,61 | 3,6  | 105,8 |       | 2,4 | 1,2  | 40,0 | 56,5 |
| CEP-2  | C-A | B | 28.858 | 47.365  | 1,64 | 8,0  | 100,2 |       | 1,0 | 3,1  | 39,8 | 56,1 |
| CEP-3  | C-A | B | 34.383 | 54.039  | 1,57 | 9,5  | 88,9  |       | 0,0 | 4,7  | 38,8 | 56,5 |
| CEP-4  | C-A | B | 30.928 | 52.200  | 1,69 | 9,7  | 89,5  |       | 2,1 | 3,2  | 37,9 | 56,8 |
| CEP-5  | C-A | B | 36.261 | 60.943  | 1,68 | 13,4 |       |       | 3,3 | 4,4  | 36,7 | 55,6 |
| CEP-6  | C-A | B | 35.037 | 58.905  | 1,68 | 13,6 |       |       | 4,3 | 3,3  | 35,9 | 56,5 |
| CEP-7  | C-A | B | 30.348 | 53.280  | 1,76 | 20,7 |       | 112,7 | 3,2 | 11,7 | 35,1 | 50,0 |
| CEP-8  | C-A | B | 30.461 | 236.939 | 7,78 | 28,7 |       | 111,2 | 1,9 | 4,8  | 39,0 | 54,3 |
| CEP-9  | C-A | B | 29.857 | 55.730  | 1,87 | 27,4 |       | 115,7 | 1,2 | 4,9  | 35,4 | 58,5 |
| CEP-10 | C-A | B | 23.616 | 116.202 | 4,92 | 23,1 |       | 115,7 | 1,1 | 4,4  | 37,8 | 56,7 |
| CPP-3  | C-B | B | 27.587 | 40.180  | 1,46 |      |       | 138,9 | 3,6 | 5,5  | 52,7 | 38,2 |
| CPP-4  | C-B | B | 34.671 | 48.766  | 1,41 |      |       | 140,9 | 2,7 | 19,5 | 31,9 | 46,0 |
| CEP-11 | C-B | B | 29.431 | 45.421  | 1,54 | 6,8  |       | 97,3  | 1,3 | 2,5  | 38,8 | 57,5 |
| CEP-12 | C-B | B | 25.567 | 41.455  | 1,62 | 9,5  |       | 93,7  | 0,0 | 2,3  | 40,2 | 57,5 |
| CEP-13 | C-B | B | 26.490 | 42.679  | 1,61 | 10,3 |       |       | 2,2 | 2,2  | 38,7 | 57,0 |
| CEP-14 | C-B | B | 23.326 | 38.249  | 1,64 | 8,4  |       |       | 0,9 | 0,0  | 44,0 | 55,0 |
| CEP-15 | C-B | B | 32.878 | 53.423  | 1,62 | 14,1 |       |       | 0,0 | 0,0  | 39,7 | 60,3 |
| CEP-16 | C-B | B | 27.356 | 47.093  | 1,72 | 15,2 |       |       | 1,1 | 2,3  | 40,9 | 55,7 |
| CEP-17 | C-B | B | 29.236 | 52.558  | 1,80 | 18,0 |       |       | 0,0 | 2,4  | 40,5 | 57,1 |

ES 2 715 831 T3

|        |     |   |         |         |      |      |       |      |     |      |      |      |
|--------|-----|---|---------|---------|------|------|-------|------|-----|------|------|------|
| CEP-18 | C-B | B | 27.041  | 49.550  | 1,83 | 15,3 |       |      | 1,1 | 3,2  | 41,1 | 54,7 |
| CEP-19 | C-B | B | 21.704  | 48.769  | 2,25 | 20,5 |       |      | 0,8 | 4,2  | 45,0 | 50,0 |
| CEP-20 | C-B | B | 22.483  | 47.343  | 2,11 | 22,0 |       |      | 0,0 | 1,8  | 55,8 | 42,5 |
| CPP-5  | C-C | B | 3.643   | 5.514   | 1,51 |      |       |      | 0,5 | 1,7  | 41,5 | 56,3 |
| CPP-6  | C-C | B | 3.571   | 5.343   | 1,50 |      |       |      | 0,5 | 1,8  | 41,8 | 56,0 |
| CEP-21 | C-C | B | 5.418   | 9.627   | 1,78 | 23,6 |       |      | 0,6 | 4,6  | 32,5 | 62,3 |
| CEP-22 | C-C | B | 5.502   | 9.939   | 1,81 | 20,4 |       |      | 1,0 | 5,0  | 34,3 | 59,8 |
| CEP-23 | C-C | B | 7.184   | 13.035  | 1,81 | 25,6 |       |      | 0,0 | 2,5  | 36,0 | 61,5 |
| CEP-24 | C-C | B | 6.673   | 12.081  | 1,81 | 24,2 |       |      | 0,0 | 3,7  | 37,3 | 59,0 |
| CEP-25 | C-C | B | 13.406  | 22.369  | 1,67 | 41,9 |       |      | 0,0 | 3,9  | 39,0 | 57,1 |
| CEP-26 | C-C | B | 13.109  | 21.678  | 1,65 | 45,0 |       |      | 0,4 | 6,1  | 38,2 | 55,3 |
| CEP-27 | C-C | B | 21.359  | 32.888  | 1,54 | 53,5 |       |      | 0,0 | 8,9  | 37,0 | 54,1 |
| CEP-28 | C-C | B | 20.742  | 34.206  | 1,65 | 46,6 |       |      | 0,0 | 9,5  | 38,1 | 52,4 |
| CEP-29 | C-C | B | 25.915  | 41.693  | 1,61 | 55,2 |       |      | 0,9 | 8,5  | 36,8 | 53,8 |
| CEP-30 | C-C | B | 26.539  | 41.978  | 1,58 | 54,9 |       |      | 0,0 | 7,6  | 38,1 | 54,3 |
| CPP-7  | C-D | B | 89.641  | 147.267 | 1,64 |      | 141,8 |      | 6,7 | 20,0 | 20,0 | 53,3 |
| CPP-8  | C-D | B | 90.190  | 147.358 | 1,63 |      | 142,0 |      | 5,6 | 24,1 | 24,1 | 46,3 |
| CEP-31 | C-D | B | 109.130 | 182.358 | 1,67 | 8,1  |       |      | 0,0 | 5,0  | 10,0 | 85,0 |
| CEP-32 | C-D | B | 59.009  | 113.096 | 1,92 | 6,3  |       | 95,7 | 2,1 | 0,0  | 10,6 | 87,2 |
| CEP-33 | C-D | B | 117.536 | 197.873 | 1,68 | 13,2 |       |      | 4,4 | 0,0  | 8,9  | 86,7 |
| CEP-34 | C-D | B | 143.952 | 238.408 | 1,66 | 14,9 |       |      | 4,1 | 14,3 | 12,2 | 69,4 |
| CEP-35 | C-D | B | 60.933  | 122.443 | 2,01 | 17,4 |       |      | 0,0 | 8,0  | 20,0 | 72,0 |

|        |     |   |         |         |      |       |       |       |     |      |      |      |
|--------|-----|---|---------|---------|------|-------|-------|-------|-----|------|------|------|
| CEP-36 | C-D | B | 48.758  | 110.165 | 2,26 | 15,8  |       |       | 5,6 | 4,2  | 16,7 | 73,6 |
| CEP-37 | C-D | B | 129.035 | 218.743 | 1,70 | 19,6  |       |       | 4,2 | 4,2  | 10,4 | 81,3 |
| CEP-38 | C-D | B | 31.549  | 98.597  | 3,13 | 16,8  |       |       | 1,1 | 0,0  | 22,0 | 76,9 |
| CEP-39 | C-D | B | 67.240  | 153.942 | 2,29 | 27,5  |       |       | 3,3 | 8,3  | 16,7 | 71,7 |
| CEP-40 | C-D | B | 35.389  | 115.893 | 3,27 | 24,5  |       |       | 2,2 | 6,7  | 23,3 | 67,8 |
| CPP-9  | C-E | B | 47.237  | 100.374 | 2,12 |       | 148,4 |       |     |      |      |      |
| CPP-10 | C-E | B | 63.174  | 137.415 | 2,18 |       | 153,5 |       | 5,2 | 37,1 | 37,1 | 20,6 |
| CPP-11 | C-E | B | 58.584  | 129.890 | 2,22 |       | 152,9 |       |     |      |      |      |
| CPP-12 | C-E | B | 48.120  | 109.203 | 2,27 |       | 150,7 |       | 5,4 | 29,8 | 35,1 | 29,8 |
| CEP-41 | C-E | B | 24.197  | 64.519  | 2,67 | 14,72 |       | 67,1  |     |      |      |      |
| CEP-42 | C-E | B | 26.709  | 67.617  | 2,53 | 14,94 |       | 76,4  | 0,0 | 8,3  | 31,0 | 60,7 |
| CEP-43 | C-E | B | 23.274  | 66.644  | 2,86 | 14,04 |       | 77,5  |     |      |      |      |
| CEP-44 | C-E | B | 21.988  | 57.691  | 2,62 | 12,47 |       | 106,0 | 3,9 | 18,2 | 35,4 | 42,5 |
| CEP-45 | C-E | B | 20.590  | 64.503  | 3,13 | 23,61 |       | 96,3  |     |      |      |      |
| CEP-46 | C-E | B | 21.840  | 62.130  | 2,84 | 23,16 |       | 128,5 | 0,5 | 4,3  | 36,2 | 59,0 |
| CEP-47 | C-E | B | 46.028  | 79.578  | 1,73 | 20,37 |       | 67,1  |     |      |      |      |
| CEP-48 | C-E | B | 33.243  | 72.847  | 2,19 | 27,47 |       | 72,7  | 2,0 | 4,6  | 28,9 | 64,5 |

Tabla 5a: Ejemplos de polimerización de Propileno - Parte 1

| Ej. N° | Cat ID | Act ID | Cat (μmol) | Iso-hexano (μL) | Tolueno (μL) | T (°C) | Valor de inactivación máx (psi) | tiempo de inactivación (s) | rendimiento (g) | Actividad (g/ mmol·h) |
|--------|--------|--------|------------|-----------------|--------------|--------|---------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------|
| PP-34  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 70     | 1,03                            | 26                         | 0,3011          | 1.050.349             |
| PP-35  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 70     | 1,03                            | 31                         | 0,3400          | 977.636               |
| PP-36  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 70     | 1,03                            | 29                         | 0,3622          | 1.135.819             |
| PP-37  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 70     | 1,03                            | 21                         | 0,2954          | 1.290.583             |
| PP-38  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 70     | 1,03                            | 28                         | 0,2871          | 913.039               |
| PP-39  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 70     | 1,03                            | 28                         | 0,2700          | 870.968               |
| PP-40  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 100    | 1,03                            | 19                         | 0,2644          | 1.245.864             |
| PP-41  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 100    | 1,03                            | 19                         | 0,2565          | 1.221.429             |
| PP-42  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 100    | 1,03                            | 19                         | 0,2544          | 1.224.385             |
| PP-43  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 100    | 1,03                            | 23                         | 0,2624          | 1.022.338             |
| PP-44  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 100    | 1,03                            | 31                         | 0,2190          | 642.020               |
| PP-45  | 2      | B      | 0,040      | 3.832           | 268          | 100    | 1,03                            | 25                         | 0,2398          | 863.280               |
| PP-46  | 7      | A      | 0,050      | 0               | 4.099        | 70     | 0,55                            | 835                        | 0,0617          | 5.321                 |
| PP-47  | 7      | A      | 0,050      | 0               | 4.099        | 70     | 0,55                            | 892                        | 0,0612          | 4.941                 |
| PP-48  | 7      | A      | 0,050      | 0               | 4.099        | 70     | 0,55                            | 944                        | 0,0650          | 4.959                 |
| PP-49  | 7      | A      | 0,050      | 0               | 4.099        | 100    | 0,55                            | 574                        | 0,0544          | 6.821                 |
| PP-50  | 7      | A      | 0,050      | 0               | 4.099        | 100    | 0,55                            | 591                        | 0,0525          | 6.400                 |
| PP-51  | 7      | A      | 0,050      | 0               | 4.099        | 100    | 0,55                            | 692                        | 0,0520          | 5.408                 |
| PP-52  | 8      | A      | 0,025      | 0               | 4.099        | 70     | 0,55                            | 1.801                      | 0,0408          | 3.263                 |

ES 2 715 831 T3

|       |    |   |       |   |       |     |      |       |        |       |
|-------|----|---|-------|---|-------|-----|------|-------|--------|-------|
| PP-53 | 8  | A | 0,025 | 0 | 4.099 | 70  | 0,55 | 1.801 | 0,0409 | 3.271 |
| PP-54 | 8  | A | 0,025 | 0 | 4.099 | 70  | 0,55 | 1.801 | 0,0379 | 3.031 |
| PP-55 | 8  | A | 0,025 | 0 | 4.099 | 100 | 0,55 | 1.800 | 0,0233 | 1.864 |
| PP-56 | 8  | A | 0,025 | 0 | 4.099 | 100 | 0,55 | 1.801 | 0,0329 | 2.631 |
| PP-57 | 8  | A | 0,025 | 0 | 4.099 | 100 | 0,55 | 1801  | 0,0341 | 2.727 |
| PP-58 | 8  | A | 0,040 | 0 | 4.099 | 70  | 0,55 | 1121  | 0,0513 | 4.117 |
| PP-59 | 8  | A | 0,040 | 0 | 4.099 | 70  | 0,55 | 1396  | 0,0533 | 3.436 |
| PP-60 | 8  | A | 0,040 | 0 | 4.099 | 70  | 0,55 | 1366  | 0,0582 | 3.835 |
| PP-61 | 8  | A | 0,040 | 0 | 4.099 | 100 | 0,55 | 1067  | 0,0538 | 4.539 |
| PP-62 | 8  | A | 0,040 | 0 | 4.099 | 100 | 0,55 | 968   | 0,0532 | 4.947 |
| PP-63 | 8  | A | 0,040 | 0 | 4.099 | 100 | 0,55 | 1026  | 0,0548 | 4.808 |
| PP-64 | 9  | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 70  | 0,55 | 552   | 0,0651 | 5.308 |
| PP-65 | 9  | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 70  | 0,55 | 523   | 0,0586 | 5.038 |
| PP-66 | 9  | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 70  | 0,55 | 664   | 0,0711 | 4.821 |
| PP-67 | 9  | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 100 | 0,55 | 427   | 0,0620 | 6.537 |
| PP-68 | 9  | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 100 | 0,55 | 393   | 0,0645 | 7.389 |
| PP-69 | 9  | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 100 | 0,55 | 431   | 0,0592 | 6.181 |
| PP-70 | 10 | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 70  | 0,55 | 1.802 | 0,0242 | 604   |
| PP-71 | 10 | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 70  | 0,55 | 1.800 | 0,0219 | 547   |
| PP-72 | 10 | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 70  | 0,55 | 1.803 | 0,0232 | 579   |
| PP-73 | 10 | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 100 | 0,55 | 1.803 | 0,0238 | 594   |
| PP-74 | 10 | A | 0,080 | 0 | 4.098 | 100 | 0,55 | 1.800 | 0,0216 | 540   |

ES 2 715 831 T3

|       |    |   |       |       |       |     |      |       |        |         |
|-------|----|---|-------|-------|-------|-----|------|-------|--------|---------|
| PP-75 | 10 | A | 0,080 | 0     | 4.098 | 100 | 0,55 | 1.803 | 0,0232 | 579     |
| PP-76 | 11 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.801 | 0,1411 | 3.526   |
| PP-77 | 11 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.802 | 0,1241 | 3.099   |
| PP-78 | 11 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.801 | 0,1581 | 3.950   |
| PP-79 | 11 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.445 | 0,1336 | 4.161   |
| PP-80 | 11 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.520 | 0,1338 | 3.960   |
| PP-81 | 11 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.458 | 0,1342 | 4.142   |
| PP-82 | 12 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.801 | 0,1590 | 3.973   |
| PP-83 | 12 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.654 | 0,1747 | 4.754   |
| PP-84 | 12 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.773 | 0,1720 | 4.366   |
| PP-85 | 12 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.281 | 0,1321 | 4.642   |
| PP-86 | 12 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1475  | 0,1335 | 4.072   |
| PP-87 | 12 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1522  | 0,1299 | 3.842   |
| PP-88 | 12 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 70  | 1,38 | 41    | 0,3537 | 385.387 |
| PP-89 | 12 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 70  | 1,38 | 43    | 0,3610 | 377.791 |
| PP-90 | 12 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 70  | 1,38 | 39    | 0,3489 | 403.612 |
| PP-91 | 12 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 100 | 1,38 | 34    | 0,2827 | 376.376 |
| PP-92 | 12 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 100 | 1,38 | 33    | 0,2885 | 395.808 |
| PP-93 | 12 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 100 | 1,38 | 25    | 0,2913 | 516.083 |
| PP-94 | 13 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.800 | 0,1312 | 3.279   |
| PP-95 | 13 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.801 | 0,1291 | 3.225   |
| PP-96 | 13 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.801 | 0,1336 | 3.338   |



ES 2 715 831 T3

|        |    |   |       |       |       |     |      |       |        |         |
|--------|----|---|-------|-------|-------|-----|------|-------|--------|---------|
| PP-97  | 13 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.802 | 0,1295 | 3.234   |
| PP-98  | 13 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.802 | 0,1341 | 3.348   |
| PP-99  | 13 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.800 | 0,1272 | 3.180   |
| PP-100 | 14 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.802 | 0,1510 | 3.771   |
| PP-101 | 14 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.801 | 0,1410 | 3.523   |
| PP-102 | 14 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 70  | 1,38 | 1.800 | 0,1457 | 3.642   |
| PP-103 | 14 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.473 | 0,1306 | 3.991   |
| PP-104 | 14 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.489 | 0,1344 | 4.062   |
| PP-105 | 14 | A | 0,080 | 3.609 | 489   | 100 | 1,38 | 1.522 | 0,1299 | 3.840   |
| PP-106 | 14 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 70  | 1,38 | 49    | 0,3424 | 315.738 |
| PP-107 | 14 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 70  | 1,38 | 46    | 0,3445 | 334.106 |
| PP-108 | 14 | B | 0,080 | 3720  | 380   | 70  | 1,38 | 45    | 0,3417 | 338.689 |
| PP-109 | 14 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 100 | 1,38 | 33    | 0,2777 | 382.156 |
| PP-110 | 14 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 100 | 1,38 | 38    | 0,2740 | 321.932 |
| PP-111 | 14 | B | 0,080 | 3.720 | 380   | 100 | 1,38 | 30    | 0,2807 | 418.262 |
| PP-112 | 15 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 406   | 0,0826 | 29.289  |
| PP-113 | 15 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 366   | 0,0953 | 37.485  |
| PP-114 | 15 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 389   | 0,0835 | 30.934  |
| PP-115 | 15 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 613   | 0,0560 | 13.165  |
| PP-116 | 15 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 261   | 0,0756 | 41.647  |
| PP-117 | 15 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 249   | 0,0782 | 45.206  |
| PP-118 | 16 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 610   | 0,0606 | 14.313  |

ES 2 715 831 T3

|        |    |   |       |       |       |     |      |      |        |         |
|--------|----|---|-------|-------|-------|-----|------|------|--------|---------|
| PP-119 | 16 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 658  | 0,0641 | 14.026  |
| PP-120 | 16 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 559  | 0,0615 | 15.843  |
| PP-120 | 16 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 349  | 0,0612 | 25.259  |
| PP-122 | 16 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 264  | 0,0583 | 31.860  |
| PP-123 | 16 | A | 0,025 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 343  | 0,0616 | 25.899  |
| PP-124 | 16 | A | 0,060 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 115  | 0,1654 | 86.146  |
| PP-125 | 16 | A | 0,060 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 116  | 0,1599 | 82.707  |
| PP-126 | 16 | A | 0,060 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 107  | 0,1428 | 79.851  |
| PP-127 | 16 | A | 0,060 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 73   | 0,1311 | 108.198 |
| PP-128 | 16 | A | 0,060 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 73   | 0,1247 | 103.200 |
| PP-129 | 16 | A | 0,060 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 64   | 0,1258 | 117.387 |
| PP-130 | 16 | B | 0,025 | 3.881 | 218   | 70  | 0,55 | 57   | 0,2885 | 735.292 |
| PP-131 | 16 | B | 0,025 | 3.881 | 218   | 70  | 0,55 | 62   | 0,2963 | 691.527 |
| PP-132 | 16 | B | 0,025 | 3.881 | 218   | 70  | 0,55 | 63   | 0,2903 | 666.718 |
| PP-133 | 16 | B | 0,025 | 3.881 | 218   | 100 | 0,55 | 37   | 0,2203 | 869.129 |
| PP-134 | 16 | B | 0,025 | 3.881 | 218   | 100 | 0,55 | 35   | 0,2226 | 915.840 |
| PP-135 | 16 | B | 0,025 | 3.881 | 218   | 100 | 0,55 | 36   | 0,2239 | 903.126 |
| PP-136 | 17 | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 844  | 0,0546 | 4.657   |
| PP-137 | 17 | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 1012 | 0,0627 | 4.460   |
| PP-138 | 17 | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 940  | 0,0547 | 4.192   |
| PP-139 | 17 | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 935  | 0,0518 | 3.991   |
| PP-140 | 17 | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 954  | 0,0523 | 3.948   |

|        |     |   |       |       |       |     |      |       |        |        |
|--------|-----|---|-------|-------|-------|-----|------|-------|--------|--------|
| PP-141 | 17  | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 991   | 0,0515 | 3.742  |
| PP-142 | 18  | A | 0,040 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 1177  | 0,0686 | 5.246  |
| PP-143 | 18  | A | 0,040 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 1013  | 0,0567 | 5.036  |
| PP-144 | 18  | A | 0,040 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 1232  | 0,0531 | 3.879  |
| PP-145 | 18  | A | 0,040 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 718   | 0,0560 | 7.015  |
| PP-146 | 18  | A | 0,040 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 701   | 0,0508 | 6.526  |
| PP-147 | 18  | A | 0,040 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 760   | 0,0521 | 6.169  |
| PP-148 | 18  | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 70  | 0,55 | 604   | 0,0680 | 8.102  |
| PP-149 | 18  | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 443   | 0,0652 | 10.592 |
| PP-150 | 18  | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 475   | 0,0622 | 9.428  |
| PP-151 | 18  | A | 0,050 | 0     | 4.099 | 100 | 0,55 | 464   | 0,0644 | 10.000 |
| PP-152 | 18* | B | 0,030 | 3.874 | 226   | 70  | 0,55 | 1.800 | 0,0091 | 607    |
| PP-153 | 18* | B | 0,030 | 3.874 | 226   | 70  | 0,55 | 1.802 | 0,0246 | 1.638  |
| PP-154 | 18* | B | 0,030 | 3.874 | 226   | 70  | 0,55 | 1.800 | 0,0119 | 793    |

Tabla 5b: Ejemplos de polimerización de Propileno - Parte 2

| Ej. N° | Cat ID | Act ID | Mn    | Mw     | PDI  | T <sub>m</sub> (°C) |
|--------|--------|--------|-------|--------|------|---------------------|
| PP-34  | 2      | B      | 5.856 | 20.187 | 3,45 | 138,5               |
| PP-35  | 2      | B      | 5.239 | 17.503 | 3,34 | 136,9               |
| PP-36  | 2      | B      | 4.819 | 14.888 | 3,09 | 135,4               |
| PP-37  | 2      | B      | 6.856 | 23.457 | 3,42 | 138,9               |
| PP-38  | 2      | B      | 7.313 | 26.069 | 3,56 | 140,4               |

ES 2 715 831 T3

|       |   |   |        |         |      |       |
|-------|---|---|--------|---------|------|-------|
| PP-39 | 2 | B | 6.707  | 27.166  | 4,05 | 139,0 |
| PP-40 | 2 | B | 3.563  | 6.500   | 1,82 | 130,1 |
| PP-41 | 2 | B | 3.821  | 7.304   | 1,91 | 132,6 |
| PP-42 | 2 | B | 3.317  | 5.839   | 1,76 | 130,8 |
| PP-43 | 2 | B | 3.509  | 6.987   | 1,99 | 132,6 |
| PP-44 | 2 | B | 3.654  | 6.859   | 1,88 | 133,8 |
| PP-45 | 2 | B | 3.781  | 7.333   | 1,94 | 134,2 |
| PP-46 | 7 | A | 50.959 | 76.581  | 1,50 | 149,5 |
| PP-47 | 7 | A | 52.441 | 79.829  | 1,52 | 149,9 |
| PP-48 | 7 | A | 56.232 | 84.346  | 1,50 | 150,0 |
| PP-49 | 7 | A | 13.376 | 20.509  | 1,53 | 141,6 |
| PP-50 | 7 | A | 12.253 | 19.016  | 1,55 | 141,2 |
| PP-51 | 7 | A | 11.035 | 17.207  | 1,56 | 140,3 |
| PP-52 | 8 | A | 71.643 | 106.093 | 1,48 | 149,7 |
| PP-53 | 8 | A | 83.262 | 124.778 | 1,50 | 150,5 |
| PP-54 | 8 | A | 77.423 | 120.414 | 1,56 | 150,0 |
| PP-55 | 8 | A | 22.912 | 33.633  | 1,47 | 143,9 |
| PP-56 | 8 | A | 23.497 | 34.715  | 1,48 | 143,4 |
| PP-57 | 8 | A | 24.694 | 36.270  | 1,47 | 143,4 |
| PP-58 | 8 | A | 55.638 | 87.066  | 1,56 | 150,7 |
| PP-59 | 8 | A | 42.485 | 67.921  | 1,60 | 150,0 |
| PP-60 | 8 | A | 56.639 | 90.914  | 1,61 | 150,5 |

ES 2 715 831 T3

|       |    |   |        |        |      |       |
|-------|----|---|--------|--------|------|-------|
| PP-61 | 8  | A | 16.990 | 25.991 | 1,53 | 143,8 |
| PP-62 | 8  | A | 17.327 | 26.356 | 1,52 | 144,0 |
| PP-63 | 8  | A | 16.488 | 25.228 | 1,53 | 144,4 |
| PP-64 | 9  | A | 51.514 | 81.114 | 1,57 | 148,9 |
| PP-65 | 9  | A | 59.629 | 94.591 | 1,59 | 149,4 |
| PP-66 | 9  | A | 58.135 | 91.911 | 1,58 | 149,5 |
| PP-67 | 9  | A | 14.137 | 21.965 | 1,55 | 140,1 |
| PP-68 | 9  | A | 13.714 | 21.792 | 1,59 | 140,6 |
| PP-69 | 9  | A | 13.623 | 21.521 | 1,58 | 141,5 |
| PP-70 | 10 | A | 24.604 | 36.518 | 1,48 |       |
| PP-71 | 10 | A | 24.181 | 35.607 | 1,47 |       |
| PP-72 | 10 | A | 24.870 | 36.781 | 1,48 |       |
| PP-73 | 10 | A | 7.222  | 11.004 | 1,52 |       |
| PP-74 | 10 | A | 6.821  | 10.182 | 1,49 |       |
| PP-75 | 10 | A | 7.145  | 10.737 | 1,50 |       |
| PP-76 | 11 | A | 50.585 | 76.740 | 1,52 | 139,6 |
| PP-77 | 11 | A | 52.762 | 80.621 | 1,53 | 140,4 |
| PP-78 | 11 | A | 56.598 | 85.261 | 1,51 | 140,4 |
| PP-79 | 11 | A | 7.328  | 12.324 | 1,68 | 124,9 |
| PP-80 | 11 | A | 9.000  | 14.460 | 1,61 | 128,4 |
| PP-81 | 11 | A | 8.976  | 14.426 | 1,61 | 128,5 |
| PP-82 | 12 | A | 55.140 | 83.420 | 1,51 | 140,9 |

ES 2 715 831 T3

|        |    |   |        |         |      |       |
|--------|----|---|--------|---------|------|-------|
| PP-83  | 12 | A | 54.728 | 102.854 | 1,88 | 140,8 |
| PP-84  | 12 | A | 57.908 | 89.070  | 1,54 | 141,1 |
| PP-85  | 12 | A | 10.115 | 17.366  | 1,72 | 129,5 |
| PP-86  | 12 | A | 10.701 | 15.303  | 1,43 | 128,3 |
| PP-87  | 12 | A | 11.272 | 15.855  | 1,41 | 129,9 |
| PP-88  | 12 | B | 6.887  | 19.001  | 2,76 | 129,9 |
| PP-89  | 12 | B | 5.993  | 16.559  | 2,76 | 130,2 |
| PP-90  | 12 | B | 6.689  | 17.935  | 2,68 | 130,4 |
| PP-91  | 12 | B | 3.461  | 5.361   | 1,55 | 119,0 |
| PP-92  | 12 | B | 3.411  | 5.254   | 1,54 | 117,6 |
| PP-93  | 12 | B | 3.776  | 6.124   | 1,62 | 119,3 |
| PP-94  | 13 | A | 36.426 | 54.657  | 1,50 | 138,9 |
| PP-95  | 13 | A | 41.306 | 62.787  | 1,52 | 139,7 |
| PP-96  | 13 | A | 39.208 | 58.188  | 1,48 | 139,3 |
| PP-97  | 13 | A | 6.917  | 10.918  | 1,58 | 126,0 |
| PP-98  | 13 | A | 7.006  | 11.116  | 1,59 | 126,2 |
| PP-99  | 13 | A | 5.808  | 9.189   | 1,58 | 121,9 |
| PP-100 | 14 | A | 39.412 | 56.896  | 1,44 | 139,7 |
| PP-101 | 14 | A | 33.934 | 66.447  | 1,96 | 139,8 |
| PP-102 | 14 | A | 38.471 | 58.638  | 1,52 | 140,5 |
| PP-103 | 14 | A | 8.266  | 11.895  | 1,44 | 128,5 |
| PP-104 | 14 | A | 8.521  | 11.812  | 1,39 | 127,8 |

ES 2 715 831 T3

|        |    |   |         |         |      |       |
|--------|----|---|---------|---------|------|-------|
| PP-105 | 14 | A | 7.257   | 11.284  | 1,55 | 127,0 |
| PP-106 | 14 | B | 6.577   | 15.820  | 2,41 | 130,4 |
| PP-107 | 14 | B | 7.045   | 17.506  | 2,48 | 130,1 |
| PP-108 | 14 | B | 7.452   | 18.124  | 2,43 | 130,8 |
| PP-109 | 14 | B | 3.416   | 5.071   | 1,48 | 120,4 |
| PP-110 | 14 | B | 3.104   | 4.424   | 1,43 | 117,5 |
| PP-111 | 14 | B | 3.351   | 4.867   | 1,45 | 118,0 |
| PP-112 | 15 | A | 105.329 | 144.351 | 1,37 | 151,7 |
| PP-113 | 15 | A | 95.651  | 135.662 | 1,42 | 151,7 |
| PP-114 | 15 | A | 104.351 | 143.392 | 1,37 | 151,7 |
| PP-115 | 15 | A | 18.362  | 25.732  | 1,40 | 145,9 |
| PP-116 | 15 | A | 18.791  | 25.940  | 1,38 | 143,6 |
| PP-117 | 15 | A | 17.827  | 25.938  | 1,45 | 144,7 |
| PP-118 | 16 | A | 105.751 | 158.433 | 1,50 | 151,4 |
| PP-119 | 16 | A | 122.794 | 174.176 | 1,42 | 152,3 |
| PP-120 | 16 | A | 123.532 | 173.849 | 1,41 | 152,3 |
| PP-120 | 16 | A | 21.182  | 30.514  | 1,44 | 144,8 |
| PP-122 | 16 | A | 20.286  | 29.401  | 1,45 | 144,3 |
| PP-123 | 16 | A | 18.540  | 29.074  | 1,57 | 144,5 |
| PP-124 | 16 | A | 60.601  | 98.968  | 1,63 | 149,5 |
| PP-125 | 16 | A | 61.400  | 99.289  | 1,62 | 149,7 |
| PP-126 | 16 | A | 58.934  | 95.808  | 1,63 | 150,5 |

ES 2 715 831 T3

|        |    |   |        |        |      |       |
|--------|----|---|--------|--------|------|-------|
| PP-127 | 16 | A | 10.899 | 18.738 | 1,72 | 141,2 |
| PP-128 | 16 | A | 10.859 | 18.741 | 1,73 | 142,2 |
| PP-129 | 16 | A | 10.612 | 18.319 | 1,73 | 141,7 |
| PP-130 | 16 | B | 20.485 | 47.051 | 2,30 | 146,4 |
| PP-131 | 16 | B | 23.036 | 51.949 | 2,26 | 147,1 |
| PP-132 | 16 | B | 22.124 | 50.697 | 2,29 | 146,7 |
| PP-133 | 16 | B | 5.074  | 10.086 | 1,99 | 137,4 |
| PP-134 | 16 | B | 4.576  | 9.635  | 2,11 | 136,2 |
| PP-135 | 16 | B | 4.742  | 9.410  | 1,98 | 137,1 |
| PP-136 | 17 | A | 52.659 | 76.413 | 1,45 | 151,1 |
| PP-137 | 17 | A | 60.653 | 86.614 | 1,43 | 150,1 |
| PP-138 | 17 | A | 65.487 | 92.107 | 1,41 | 151,9 |
| PP-139 | 17 | A | 10.812 | 15.855 | 1,47 | 141,0 |
| PP-140 | 17 | A | 10.294 | 15.546 | 1,51 | 140,5 |
| PP-141 | 17 | A | 10.167 | 15.047 | 1,48 | 140,5 |
| PP-142 | 18 | A | 63.766 | 93.574 | 1,47 | 151,0 |
| PP-143 | 18 | A | 58.765 | 86.242 | 1,47 | 151,3 |
| PP-144 | 18 | A | 61.768 | 90.088 | 1,46 | 151,3 |
| PP-145 | 18 | A | 13.883 | 21.142 | 1,52 | 141,5 |
| PP-146 | 18 | A | 13.814 | 20.698 | 1,50 | 142,2 |
| PP-147 | 18 | A | 13.427 | 20.250 | 1,51 | 142,6 |
| PP-148 | 18 | A | 57.334 | 84.281 | 1,47 | 151,4 |



|        |     |   |        |         |      |       |
|--------|-----|---|--------|---------|------|-------|
| PP-149 | 18  | A | 14.456 | 21.744  | 1,50 | 141,3 |
| PP-150 | 18  | A | 13.889 | 20.847  | 1,50 | 142,2 |
| PP-151 | 18  | A | 13.614 | 20.798  | 1,53 | 141,7 |
| PP-152 | 18* | B | nd     | nd      | nd   | nd    |
| PP-153 | 18* | B | 98.962 | 174.084 | 1,76 | 151,8 |
| PP-154 | 18* | B | 89.066 | 156.410 | 1,76 | 152,2 |

"nd" indica que el dato no estuvo disponible.

Tabla 6: Datos de  $^{13}\text{C}$  NMR para ejemplos de polipropileno seleccionados

| Ej. N°        | Cat ID | Act ID | m     | r     | mmmm   | mmmr   | rmmr   | mmrr   | mmrr+rmrr | rmrr   | rrrr   | mrrr   | mrrm   | estereo defectos/ 10.000 monómeros | 2,1-regio defectos totales/ 10.000 monómeros | 1,3 regio defectos/ 10.000 monómeros | longitud de carrera meso media |
|---------------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|--------|------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------|
| PP-34         | 2      | B      | 0,974 | 0,026 | 0,9371 | 0,0240 | 0,0000 | 0,0221 | 0,0035    | 0,0000 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0123 | 127,7                              | 8,3  | 50,5                                 | 53,6                           |
| PP-39         | 2      | B      | 0,960 | 0,040 | 0,8430 | 0,0636 | 0,0317 | 0,0271 | 0,0009    | 0,0150 | 0,0047 | 0,0019 | 0,0122 | 215,0                              | 0,0  | 105,4                                | 31,2                           |
| PP-40         | 2      | B      | 0,965 | 0,035 | 0,9172 | 0,0327 | 0,0007 | 0,0295 | 0,0000    | 0,0000 | 0,0010 | 0,0024 | 0,0166 | 147,6                              | 0,0  | 94,0                                 | 41,4                           |
| PP-44         | 2      | B      | 0,922 | 0,078 | 0,7799 | 0,0724 | 0,0311 | 0,0315 | 0,0139    | 0,0309 | 0,0202 | 0,0031 | 0,0170 | 381,5                              | 0,0  | 74,4                                 | 21,9                           |
| **PP-46,47,48 | 7      | A      | 0,930 | 0,070 | 0,8320 | 0,0312 | 0,0363 | 0,0153 | 0,0341    | 0,0125 | 0,0086 | 0,0155 | 0,0146 | 306,4                              | 10,3   | 12,3                                 | 30,4                           |
| **PP-49,50,51 | 7      | A      | 0,923 | 0,077 | 0,7939 | 0,0632 | 0,0303 | 0,0216 | 0,0289    | 0,0205 | 0,0092 | 0,0159 | 0,0164 | 352,7                              | 0,0  | 14,4                                 | 27,2                           |
| PP-58,59,60   | 8      | A      | 0,969 | 0,031 | 0,9037 | 0,0461 | 0,0107 | 0,0020 | 0,0069    | 0,0085 | 0,0056 | 0,0048 | 0,0118 | 85,4                               | 23,6   | 18,0                                 | 78,7                           |
| **PP-64,65,66 | 9      | A      | 0,950 | 0,050 | 0,8320 | 0,0738 | 0,0166 | 0,0247 | 0,0181    | 0,0121 | 0,0067 | 0,0067 | 0,0094 | 271,9                              | 18,7   | 12,0                                 | 33,0                           |

ES 2 715 831 T3

|                  |    |   |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |      |       |      |
|------------------|----|---|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|------|-------|------|
| **PP-67,68,69    | 9  | A | 0,904 | 0,096 | 0,7479 | 0,0935 | 0,0255 | 0,0425 | 0,0227 | 0,0085 | 0,0170 | 0,0085 | 0,0340 | 359,1 | 0,0  | 55,2  | 24,1 |
| PP-78            | 11 | A | 0,926 | 0,074 | 0,8090 | 0,0666 | 0,0104 | 0,0521 | 0,0158 | 0,0112 | 0,0027 | 0,0053 | 0,0269 | 395,5 | 8,0  | 90,0  | 20,3 |
| PP-79            | 11 | A | 0,942 | 0,057 | 0,8420 | 0,0584 | 0,0096 | 0,0418 | 0,0134 | 0,0096 | 0,0014 | 0,0035 | 0,0201 | 324,0 | 13,0 | 116,0 | 22,1 |
| PP-83            | 12 | A | 0,975 | 0,035 | 0,9203 | 0,0254 | 0,0110 | 0,0271 | 0,0068 | 0,0030 | 0,0015 | 0,0018 | 0,0131 | 184,5 | 15,0 | 67,0  | 37,5 |
| PP-86            | 12 | A | 0,933 | 0,067 | 0,8631 | 0,0292 | 0,0020 | 0,0436 | 0,0239 | 0,0100 | 0,0019 | 0,0036 | 0,0227 | 387,5 | 1,0  | 57,0  | 22,4 |
| PP-89            | 12 | B | 0,929 | 0,072 | 0,8413 | 0,0453 | 0,0034 | 0,0478 | 0,0159 | 0,0134 | 0,0035 | 0,0042 | 0,0253 | 385,5 | 8,0  | 92,0  | 20,6 |
| PP-92            | 12 | B | 0,864 | 0,137 | 0,7165 | 0,0653 | 0,0068 | 0,0706 | 0,0409 | 0,0383 | 0,0102 | 0,0113 | 0,0401 | 749,0 | 1,0  | 94,0  | 11,8 |
| PP-94            | 13 | A | 0,958 | 0,042 | 0,8874 | 0,0420 | 0,0077 | 0,0293 | 0,0075 | 0,0059 | 0,0019 | 0,0033 | 0,0151 | 213,5 | 12,0 | 80,0  | 32,7 |
| PP-97            | 13 | A | 0,929 | 0,071 | 0,8144 | 0,0638 | 0,0126 | 0,0452 | 0,0171 | 0,0146 | 0,0034 | 0,0054 | 0,0237 | 384,5 | 4,0  | 117,0 | 19,8 |
| PP-102           | 14 | A | 0,961 | 0,039 | 0,9169 | 0,0209 | 0,0013 | 0,0267 | 0,0122 | 0,0048 | 0,0012 | 0,0016 | 0,0144 | 218,5 | 9,0  | 50,0  | 36,0 |
| PP-105           | 14 | A | 0,937 | 0,063 | 0,8587 | 0,0421 | 0,0020 | 0,0438 | 0,0121 | 0,0126 | 0,0024 | 0,0033 | 0,0230 | 342,5 | 4,0  | 117,0 | 21,6 |
| PP-106           | 14 | B | 0,930 | 0,070 | 0,8460 | 0,0441 | 0,0021 | 0,0465 | 0,0162 | 0,0135 | 0,0026 | 0,0042 | 0,0248 | 381,0 | 4,0  | 91,0  | 21,0 |
| PP-110           | 14 | B | 0,870 | 0,130 | 0,7281 | 0,0661 | 0,0045 | 0,0688 | 0,0368 | 0,0366 | 0,0090 | 0,0099 | 0,0403 | 711,0 | 1,0  | 99,0  | 12,3 |
| **PP-112,113,114 | 15 | A | 0,851 | 0,149 | 0,8081 | 0,0076 | 0,0118 | 0,0017 | 0,0076 | 0,0387 | 0,0665 | 0,0025 | 0,0556 | 239,9 | 0,0  | 0,0   | 41,7 |
| **PP-115,116,117 | 15 | A | 0,963 | 0,037 | 0,9020 | 0,0351 | 0,0127 | 0,0127 | 0,0040 | 0,0096 | 0,0127 | 0,0016 | 0,0096 | 125,8 | 0,0  | 102,9 | 43,7 |
| PP-124           | 16 | A | 0,982 | 0,018 | 0,9222 | 0,0371 | 0,0153 | 0,0056 | 0,0006 | 0,0088 | 0,0040 | 0,0008 | 0,0057 | 72,9  | 17,3 | 60,8  | 66,2 |
| **PP-127,128     | 16 | A | 0,982 | 0,018 | 0,9159 | 0,0452 | 0,0127 | 0,0105 | 0,0001 | 0,0068 | 0,0032 | 0,0013 | 0,0044 | 83,4  | 4,4  | 106,0 | 51,6 |
| PP-131           | 16 | B | 0,981 | 0,019 | 0,9214 | 0,0415 | 0,0100 | 0,0072 | 0,0025 | 0,0058 | 0,0032 | 0,0023 | 0,0061 | 74,8  | 11,7 | 67,6  | 64,9 |
| PP-134           | 16 | B | 0,963 | 0,037 | 0,8502 | 0,0618 | 0,0281 | 0,0219 | 0,0070 | 0,0166 | 0,0044 | 0,0009 | 0,0091 | 213,5 | 0,0  | 93,0  | 32,6 |

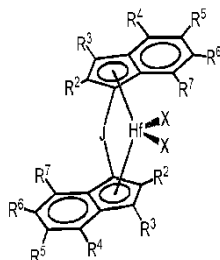
|  |    |   |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |      |      |      |
|--|----|---|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|------|------|------|
| **PP-<br>136,137,138   | 17 | A | 0,966 | 0,034 | 0,8648 | 0,0717 | 0,0167 | 0,0138 | 0,0060 | 0,0054 | 0,0088 | 0,0029 | 0,0100 | 125,2 | 0,0  | 21,7 | 68,1 |
| **PP-<br>142,143,144   | 18 | A | 0,977 | 0,023 | 0,8865 | 0,0684 | 0,0094 | 0,0178 | 0,0041 | 0,0026 | 0,0029 | 0,0007 | 0,0075 | 121,7 | 16,9 | 13,4 | 65,8 |
| **PP-<br>145,146,147   | 18 | A | 0,942 | 0,058 | 0,7602 | 0,1229 | 0,0267 | 0,0428 | 0,0127 | 0,0087 | 0,0067 | 0,0013 | 0,0180 | 312,9 | 0,0  | 35,9 | 28,7 |
| PP-148   | 18 | A | 0,972 | 0,028 | 0,9280 | 0,0261 | 0,0074 | 0,0049 | 0,0099 | 0,0059 | 0,0069 | 0,0015 | 0,0094 | 103,6 | 0,0  | 0,0  | 96,5 |
| **PP-<br>149,150,151   | 18 | A | 0,940 | 0,060 | 0,8399 | 0,0353 | 0,0367 | 0,0268 | 0,0160 | 0,0127 | 0,0088 | 0,0110 | 0,0127 | 275,3 | 0,0  | 17,8 | 34,1 |
| **Se mezclaron las siguientes mezclas de polímeros para el análisis <sup>13</sup> C NMR:   |    |   |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |      |      |      |
| PP-46,47,48; PP-49,50,51; PP-58,59,60; PP-64,65,66; PP67,68,69; PP-112,113,114;            |    |   |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |      |      |      |
| PP-115,116,117; PP-127,128; PP-136,137,138; PP-142,143,144; PP-145,146,147; PP-149,150,151 |    |   |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |      |      |      |

Tabla 7: Ejemplos de homopolimerización de 1-deceno y 1-octeno

| Ej. N°* | Cat ID | Act ID | T(°C) | rendimiento (g) | Actividad (g/ mmol•h) | Mn     | Mw     | PDI  |
|---------|--------|--------|-------|-----------------|-----------------------|--------|--------|------|
| PD-1    | 2      | B      | 80    | 0,1544          | 1.929                 | 23.808 | 34.299 | 1,44 |
| PD-2    | 2      | B      | 80    | 0,1125          | 1.406                 | 24.480 | 34.693 | 1,42 |
| PD-3    | 2      | C      | 80    | 0,1323          | 1.654                 | 25.346 | 37.500 | 1,48 |
| PD-4    | 2      | C      | 80    | 0,1270          | 1.587                 | 28.256 | 39.134 | 1,38 |
| PD-5    | 2      | B      | 100   | 0,1313          | 1.641                 | 12.385 | 18.168 | 1,47 |
| PD-6    | 2      | B      | 100   | 0,1775          | 2.219                 | 13.388 | 19.069 | 1,42 |
| PD-7    | 2      | C      | 100   | 0,3404          | 4.254                 | 14.558 | 20.553 | 1,41 |
| PD-8    | 2      | C      | 100   | 0,3368          | 4.210                 | 15.010 | 20.922 | 1,39 |
| PD-9    | 2      | B      | 120   | 0,1015          | 1.269                 | 7.121  | 10.335 | 1,45 |
| PD-10   | 2      | B      | 120   | 0,0745          | 931                   | 6.862  | 9.807  | 1,43 |
| PD-11   | 2      | C      | 120   | 0,0833          | 1.041                 | 8.371  | 11.926 | 1,42 |
| PD-12   | 2      | C      | 120   | 0,0515          | 644                   | 8.224  | 11.690 | 1,42 |
| PO-1    | 2      | B      | 80    | 0,2549          | 3.185                 | 26.013 | 36.658 | 1,41 |
| PO-2    | 2      | B      | 80    | 0,2650          | 3.311                 | 26.235 | 37.029 | 1,41 |
| PO-3    | 2      | C      | 80    | 0,2101          | 2.626                 | 28.984 | 41.115 | 1,42 |
| PO-4    | 2      | C      | 80    | 0,2308          | 2.885                 | 29.406 | 41.521 | 1,41 |
| PO-5    | 2      | B      | 100   | 0,3340          | 4.174                 | 13.738 | 19.422 | 1,41 |
| PO-6    | 2      | B      | 100   | 0,2863          | 3.578                 | 14.144 | 20.197 | 1,43 |
| PO-7    | 2      | C      | 100   | 0,4072          | 5.089                 | 15.365 | 22.084 | 1,44 |
| PO-8    | 2      | C      | 100   | 0,3905          | 4.881                 | 16.415 | 23.379 | 1,42 |
| PO-9    | 2      | B      | 120   | 0,0994          | 1.242                 | 7.131  | 10.152 | 1,42 |
| PO-10   | 2      | B      | 120   | 0,0711          | 889                   | 7.462  | 10.548 | 1,41 |
| PO-11   | 2      | C      | 120   | 0,0656          | 820                   | 8.433  | 12.233 | 1,45 |
| PO-12   | 2      | C      | 120   | 0,0829          | 1.036                 | 8.859  | 12.669 | 1,43 |

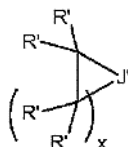
## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto catalítico de metalloceno representado por la fórmula:



- 5 donde cada R<sup>3</sup> es hidrógeno; cada R<sup>4</sup> es independientemente un alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cada R<sup>2</sup> y R<sup>7</sup> es independientemente hidrógeno, o alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cada R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, o halocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>; y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> y/o R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden estar opcionalmente enlazados entre sí para formar una estructura anular; J es un grupo formador de puente representado por la fórmula R<sup>a</sup><sub>2</sub>J, donde J es C o Si, y cada R<sup>a</sup> es, independientemente, hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y los dos R<sup>a</sup> forman una estructura cíclica que incorpora J y la estructura cíclica
- 10 puede ser un sistema anular cíclico o condensado saturado o parcialmente saturado; y cada X es un ligando aniónico univalente, o dos X están unidos y enlazados al átomo metálico para formar un anillo de metallociclo, o dos X están unidos para formar un ligando quelante, un ligando de dieno, o un ligando de alquilideno.
2. El compuesto catalítico de metalloceno de la reivindicación 1, en donde R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>7</sup> son, independientemente, un alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno.

- 15 3. El compuesto catalítico de metalloceno de la reivindicación 1, en donde R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan, independientemente, del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo e isómeros de los mismos.
4. El compuesto catalítico de metalloceno de la reivindicación 1, en donde J se representa por la fórmula:



- 20 en donde J' es un átomo de carbono o silicio, x es 1, 2, 3, o 4, y cada R' es, independientemente, hidrógeno o hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

5. El compuesto catalítico de metalloceno de la reivindicación 1, en donde J es ciclopentametilsilileno, ciclotetrametilsilileno o ciclotrimetilsilileno.

- 25 6. El compuesto catalítico de metalloceno de la reivindicación 1, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en:

ciclotetrametilsilileno-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,

ciclopentametilsilileno-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,

ciclotrimetilsilileno-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,

dicloruro de ciclotetrametilsilileno-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio,

- 30 dicloruro de ciclopentametilsilileno-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio,

dicloruro de ciclotrimetilsilileno-bis(2,4,7-trimetilinden-1-il)hafnio,

ciclotetrametilsilileno-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,

ciclopentametilsilileno-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,

ciclotrimetilsilileno-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio dimetilo,

- 35 dicloruro de ciclotetrametilsilileno-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio,

dicloruro de ciclopentametilsilileno-bis(2,4-dimetilinden-1-il)hafnio,



- ciclotetrametilensililil-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclopentametilensililil-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclotrimetilensililil-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 5 dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(2-metil-4,7-dietilinden-1-il)hafnio,  
 ciclotetrametilensililil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclopentametilensililil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclotrimetilensililil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 10 dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(2-etil-4-metilinden-1-il)hafnio,  
 ciclotetrametilensililil-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 ciclopentametilensililil-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 15 ciclotrimetilensililil-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio dimetilo,  
 dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(2-metil-4-isopropilinden-1-il)hafnio,  
 ciclotetrametilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio dimetilo,  
 20 ciclopentametilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio dimetilo,  
 ciclotrimetilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio dimetilo,  
 dicloruro de ciclotetrametilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio,  
 dicloruro de ciclopentametilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio,  
 25 dicloruro de ciclotrimetilensililil-bis(4,6,8-trimetil-1,2,3-trihidro-s-indacen-5-il)hafnio; y cualquier compuesto donde el dimetilo en cualquier de los compuestos enumerados anteriormente es reemplazado con dietilo, dipropilo, difenilo, dibencilo, difluoruro, dibromuro o diyoduro.

7. Un sistema catalítico que comprende activador y el compuesto catalítico de metalloceno de la reivindicación 1.

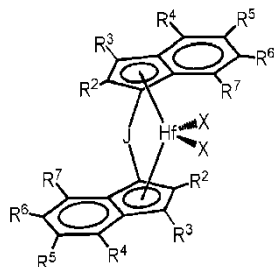
8. El sistema catalítico de la reivindicación 7, en donde el activador comprende alumoxano o anión no coordinante.

9. El sistema catalítico de la reivindicación 7, en donde el activador es uno o más de:  
 30 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,  
 tetraquis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio,  
 tetraquis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio,  
 tetraquis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio,  
 tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-  
 35 trimetil-anilinio), tetraquis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio,  
 tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio,  
 tetraquis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio,  
 tetraquis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio,  
 tetraquis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio,  
 40 tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio,  
 tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetil-anilinio), tetraquis(perfluorobifenil)borato de tropilio,  
 tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio,  
 tetraquis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), [4-t-butil-  
 45 PhNMe<sub>2</sub>H][(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>B], tetrafenilborato de trimetilamonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio,  
 tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio, tetrafenilborato de N,N-

5 dimetilanimilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanimilinio, tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanimilinio), tetrafenilborato de tropilio, tetrafenilborato de trifenilcarbenio, tetrafenilborato de trifenilfosfonio, tetrafenilborato de trietilsililio, tetrafenilborato de benceno(diazonio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanimilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanimilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanimilinio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de trimetilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluoro-fenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanimilinio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanimilinio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanimilinio), tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilsililio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilamonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanimilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dietilanimilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanimilinio), tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilsililio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de diciclohexilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio, tetraquis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio, 1-(4-(tris(pentafluorofenil)borato)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)pirrolidinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato, 4-(tris(pentafluorofenil)borato)-2,3,5,6-tetrafluoropiridina, y tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio.

10. El sistema catalítico de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde el sistema catalítico está soportado, preferiblemente sobre sílice.

11. El sistema catalítico de cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde el sistema catalítico comprende dos compuestos catalíticos, al menos uno de los cuales se representa por la fórmula:



donde cada R<sup>3</sup> es hidrógeno; cada R<sup>4</sup> es independientemente un alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cada R<sup>2</sup> y R<sup>7</sup> es independientemente hidrógeno, o alquilo o cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cada R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, o halocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>; y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> y/o R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden opcionalmente estar enlazados entre sí para formar una estructura anular; J es un grupo formador de puente representado por la fórmula R<sup>2</sup><sub>2</sub>J, donde J es C o Si, y cada R<sup>2</sup> es, independientemente, hidrocarbilo sustituido o no sustituido C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y los dos R<sup>2</sup> forman una estructura cíclica que incorpora J, y la estructura cíclica puede ser un sistema anular cíclico o condensado saturado o parcialmente saturado; y cada X es un ligando univalente aniónico, o dos X están unidos y enlazados al átomo metálico para formar un anillo de metalociclo, o dos X están unidos para formar un ligando quelante, un ligando de dieno, o un ligando de alquilideno.

12. Un procedimiento para polimerizar olefinas, que comprende poner en contacto una o más olefinas con el sistema catalítico de la reivindicación 7.

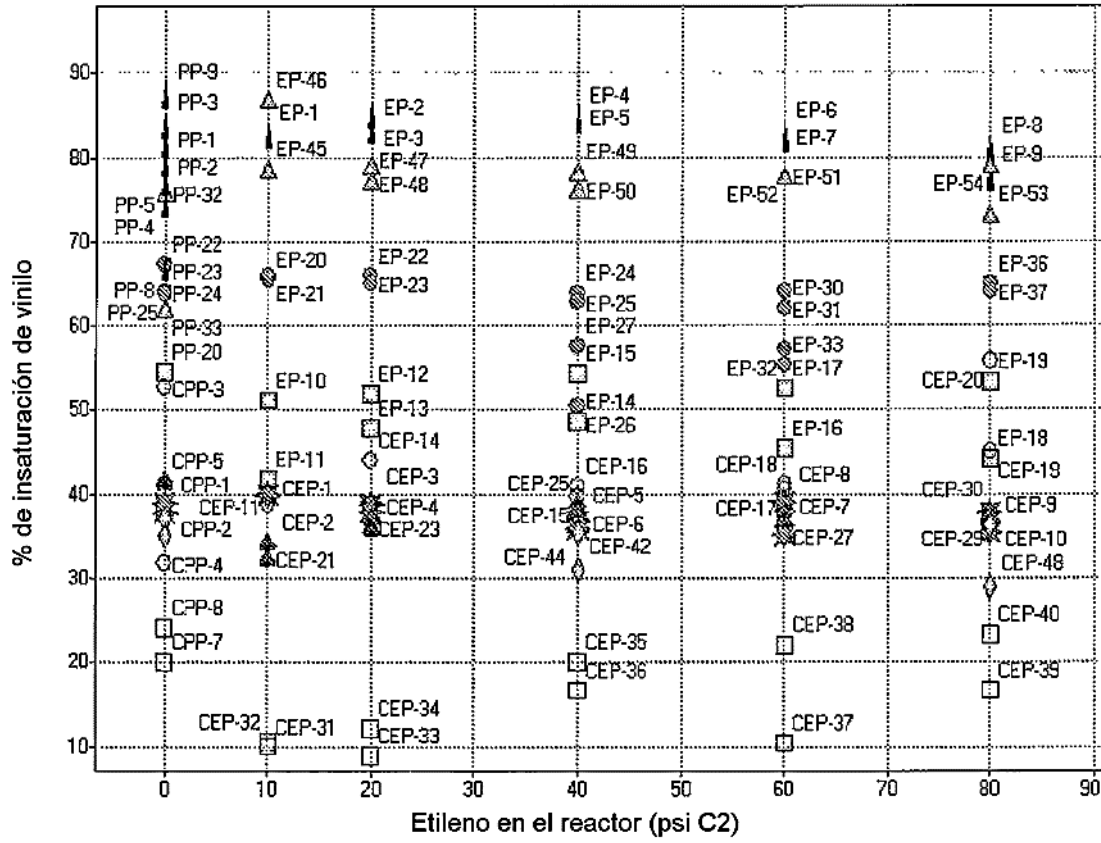
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el procedimiento ocurre a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 300°C, a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,35 MPa a aproximadamente 10 MPa, y en un tiempo hasta 300 minutos.

14. El procedimiento de la reivindicación 12 o 13, que comprende además obtener un polímero que tiene al menos 50% de extremos de cadena de alilo.

15. El procedimiento de la reivindicación 12, 13, o 14, en donde las olefinas comprenden etileno y o propileno.



FIGURA 1



| Cat ID  | 2 | 12 | 14 | 16 | C-A | C-B | C-C | C-D | C-E |
|---------|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| símbolo | ▲ | □  | ●  | △  | ✱   | ○   | ◐   | □   | ◇   |