

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 498**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C07D 251/40** (2006.01)

**C07F 7/00** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2011 PCT/US2011/024013**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11102990**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2011 E 11704153 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 2536770**

54 Título: **Proceso para polimerizar un monómero de olefina y catalizador para el mismo**

30 Prioridad:

**19.02.2010 US 306153 P**

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

**23.01.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FONTAINE, PHILIP, P. y  
KUHLMAN, ROGER, L.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 738 498 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para polimerizar un monómero de olefina y catalizador para el mismo

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

- 5 La presente invención se refiere, en general, a un proceso que polimeriza un monómero de olefina, y a un precatalizador y un catalizador útiles en tal proceso.

**Descripción de la técnica relacionada**

10 Las poliolefinas tales como polímero de polietileno y copolímeros de poli(etileno alfa-olefina) se usan ampliamente en la industria. Son deseables para fabricar, por ejemplo, recipientes, tubos, películas y láminas para envasado y lubricantes sintéticos, fibras y tuberías. Los interpolímeros de etileno a menudo se combinan o se usan de otra manera en combinación con otros polímeros para optimizar el equilibrio de propiedades para los usos deseados. Tales combinaciones pueden generarse, por ejemplo, empleando múltiples reactores en serie, o post-reactores, por co-extrusión mezclado o amasado a alta temperatura. Los métodos para generar tales combinaciones se analizan con mayor detalle, por ejemplo, en el documento US20060199912 A1.

15 Un subtipo de copolímero de poli(etileno alfa-olefina) particularmente valioso es un copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) o, simplemente un copolímero de bloques de olefina (OBC). Los OBC se caracterizan por tener al menos uno de los denominados "segmentos duros" o bloque que comprende residuos de monómero de etileno y al menos uno de los denominados "segmentos blandos" o bloque que comprende residuos de un monómero de alfa-olefina (conocido también como alfa-olefina y 1-olefina). Los OBC están disponibles en The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE.UU. con el nombre comercial de Copolímeros de Bloques de Olefina INFUSE™. Los copolímeros de bloques de olefinas INFUSE™ son útiles en una diversidad de formas y aplicaciones tales como, por ejemplo, aquellas indicadas en [www.dow.com/infuse](http://www.dow.com/infuse). La preparación de un OBC puede implicar un proceso que, entre otras etapas, polimeriza etileno y la alfa-olefina usando diferentes catalizadores para formar el OBC.

25 El documento US 6.566.462 B2 menciona, entre otras cosas, un cierto proceso para polimerizar olefinas que comprende hacer reaccionar olefinas con un sistema de catalizador que comprende un activador, un metaloceno y un segundo compuesto metálico basado en ligandos bidentados que contienen restos heterociclo y preferiblemente restos piridina o quinolina. El documento US 6.566.462 B2 menciona también una cierta composición que comprende un metaloceno y un segundo compuesto metálico. El documento US 6.566.462 B2 no menciona o describe ninguna especie del segundo compuesto metálico en donde el resto heterociclo es un resto quinolina.

30 El documento US 7.199.255 B2 menciona, entre otras cosas, un precursor de catalizador, un sistema de catalizador que comprende el precursor y un método de polimerización de olefina usando el sistema de catalizador. El documento US 7.199.255 B2 no menciona o describe ninguna especie del segundo compuesto metálico en donde el precursor de catalizador contiene un resto quinolina.

35 El documento WO 02/079207 A2 menciona, entre otras cosas, un ligando amido y su síntesis, y el uso del ligando amida en una diversidad de complejos metálicos, y metales de transición en particular. El documento WO 02/079207 A2 menciona también que se espera que los complejos de metal de transición con el ligando amido encuentren utilidad como catalizadores en numerosas transformaciones estequiométricas y catalíticas tales como, a modo de ejemplo y no de limitación, hidroaminación, hidratación de olefina, oxidación de alcano, activación de dióxígeno y posterior epoxidación de olefina, activación/reducción/funcionalización de dinitrógeno, polimerización/copolimerización/polimerización viva de olefinas, formación del enlace catalítico C-E (donde E es C, N, O, S, Si, H y así sucesivamente), así como reacciones de acoplamiento de Heck, Suzuki y Sonogoshira. El documento WO 02/079207 A2 no menciona o describe ninguna especie del complejo de metal de transición con el ligando amido en donde el metal de transición sea un metal del Grupo 3, 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

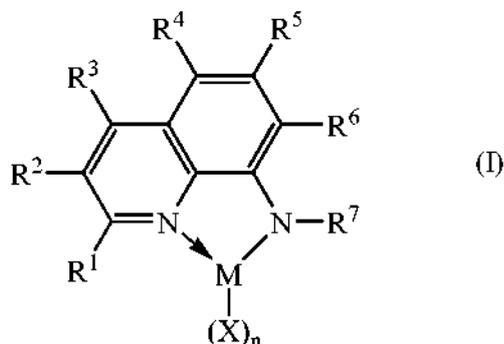
45 Shen M., et al., *Synthesis and characterization of organoaluminium compounds containing quinolin-8-amine derivatives and their catalytic behavior for ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone*, Dalton Transactions, 2009: 9000-9009, mencionan ciertos compuestos de organoaluminio que contienen ciertos ligandos derivados de quinolin-8-amina N-sustituidos, 2-sustituidos.

La industria química desea nuevos procesos y catalizadores para polimerizar monómeros de olefina.

**Breve compendio de la invención**

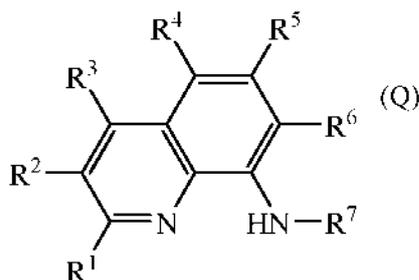
50 En una primera realización, la presente invención es un proceso para polimerizar un monómero de olefina, comprendiendo el proceso una etapa de poner en contacto entre sí una cantidad catalítica de un catalizador que comprende una mezcla o producto de reacción de los ingredientes (a) y (b), en donde el ingrediente (a) comprende un complejo metal-ligando y el ingrediente (b) comprende un co-catalizador de activación; y un monómero de olefina

como ingrediente (c); siendo el ingrediente (a) uno o más complejos metal-ligando (denominados también en la presente memoria como precatalizadores) de fórmula (I):



en donde:

- 5 M es hafnio en un estado de oxidación formal de +3 o +4;  
n es un número entero de 1 a 5;
- cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico;  
o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico;
- X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en su conjunto, neutro;
- 10 R<sup>1</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-O- o un átomo de halógeno;
- cada uno de R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-O- o un átomo de halógeno;
- R<sup>7</sup> es independientemente un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>);
- 15 o un X, cuando es un ligando monodentado, se toma junto con uno cualquiera de R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) contiene un ligando tridentado (de modo que el ligando tridentado se une a M a través del X, el átomo de nitrógeno del anillo de quinolina y el átomo de nitrógeno que lleva R<sup>7</sup>);
- cada uno de los hidrocarbilos mencionados anteriormente (por ejemplo, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) e hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) del hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-O-) y heterohidrocarbilo independientemente está no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>; y
- 20 cada R<sup>S</sup> es independientemente un átomo de halógeno, polifluoro, perfluoro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, F<sub>3</sub>C-, FCH<sub>2</sub>O-, F<sub>2</sub>HCO-, F<sub>3</sub>CO-, R<sub>3</sub>Si-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)<sub>2</sub>-, R<sub>2</sub>P-, R<sub>2</sub>N-, R<sub>2</sub>C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- o R<sub>2</sub>NC(O)-, en donde cada R es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido; y
- 25 siendo el ingrediente (b) uno o más co-catalizadores de activación o un producto de reacción de los mismos, en donde la razón del número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles del uno o más co-catalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1; en donde la etapa de puesta en contacto se realiza en condiciones de polimerización de olefina (descritas posteriormente) y prepara una poliolefina.
- Se describe también en la presente memoria el complejo metal-ligando de fórmula (I).
- Se describe también en la presente memoria un catalizador que comprende o se prepara a partir de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) y uno o más co-catalizadores de activación, o un producto de reacción del mismo, en donde la razón del número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles del uno o más co-catalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1.
- 30 La descripción contempla también un proceso para preparar el complejo metal-ligando de fórmula (I) haciendo reaccionar un ligando de fórmula (Q):

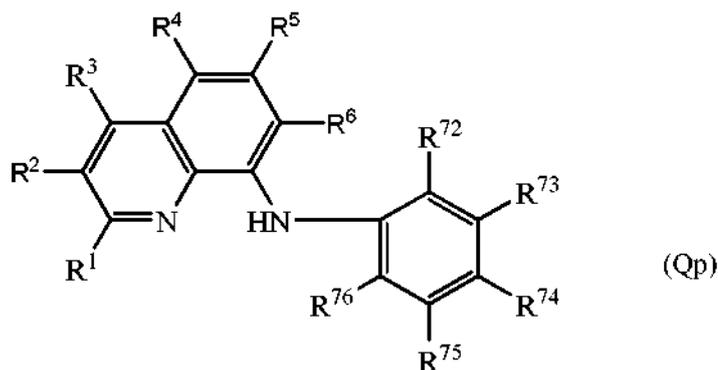


o una sal de metal del Grupo 1 o 2 del ligando de fórmula (Q), en donde la sal de metal del Grupo 1 o 2 es un catión de uno cualquiera de los metales de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica de los Elementos, con una fuente o fuentes de M y X (por ejemplo, una sal de fórmula M(X)<sub>n+1</sub>) de tal manera que se prepara el complejo metal-ligando de fórmula (I), en donde el complejo metal-ligando de fórmula (I), M, X, y R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> son como se han definido en la primera realización.

La descripción contempla también un proceso para preparar el ligando de fórmula (Q) e intermedios en la preparación del mismo.

El ligando de fórmula (Q) es útil en el proceso de preparar el complejo metal-ligando de fórmula (I), que a su vez es útil en el proceso de preparar el catalizador de la invención como se describe en la presente memoria.

Se describe también en la presente memoria un ligando de fórmula (Qp):



o un sal de metal del Grupo 1 o 2 del mismo, en donde el metal del Grupo 1 o 2 de la sal del metal del Grupo 1 o 2 es un catión de uno cualquiera de los metales de los Grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica de los Elementos;

cada R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>),

heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-O-, o un átomo de halógeno;

al menos uno de R<sup>72</sup> y R<sup>76</sup> es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) cada uno de R<sup>72</sup> a R<sup>76</sup> restante es independientemente un átomo de hidrógeno o R<sup>S</sup>, en donde R<sup>S</sup> es como se ha definido anteriormente;

cada uno de los hidrocarbilos mencionados anteriormente (por ejemplo, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)) y heterohidrocarbilo independientemente está no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>; y

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

El complejo o complejos metal-ligando de fórmula (I) y el catalizador o catalizadores preparados a partir del (de los) mismo(s) con el uno o más co-catalizadores de activación son útiles en el proceso de la primera realización. Como se ilustra posteriormente, el proceso de la invención es caracterizable por uno o más actividades del catalizador(es), una o más propiedades de la poliolefina preparada por el mismo, o una combinación de los mismos.

Por consiguiente, la presente invención contempla también nuevas poliolefinas preparadas por el proceso de la primera realización. Los ejemplos de poliolefinas que pueden prepararse mediante el proceso de la invención son polietileno, poli(alfa-olefina), poliestireno y copolímero poli(etileno alfa-olefina), incluyendo un copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina). La expresión "copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina)" se usa de forma intercambiable en la presente memoria con las expresiones "copolímero de bloques de olefina", "OBC", "interpolímero de bloques etileno/alfa-olefina" y "copolímero de bloques etileno/alfa-olefina". Las expresiones "alfa-

olefina" y " $\alpha$ -olefina" se usan de forma intercambiable en la presente memoria. El término "etileno" significa eteno, es decir,  $H_2C=CH_2$ .

5 Las poliolefinas preparadas por el proceso de la primera realización son útiles en numerosas aplicaciones tales como, por ejemplo, lubricantes sintéticos, películas, fibras, tuberías y películas elásticas para aplicaciones de higiene (por ejemplo, para forros de pañales); artículos moldeados flexibles para aparatos, herramientas, bienes de consumo (por ejemplo, mangos de cepillo de dientes), artículos deportivos, componentes de edificación y construcción, piezas de automóvil y aplicaciones médicas (por ejemplo, dispositivos médicos); juntas flexibles y perfiles para aparatos (por ejemplo, juntas y perfiles para puerta de neveras), aplicaciones en edificación y construcción y automoción; adhesivos para envasado (por ejemplo, tras su uso en la fabricación de cajas de cartón ondulado), aplicaciones en  
10 higiene, cintas y etiquetas; y espumas para artículos deportivos (por ejemplo, alfombras de espuma), envases, artículos de consumo y aplicaciones en automoción.

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

### Breve descripción de los dibujos

15 Algunas realizaciones de la presente invención se describen en la presente memoria con relación a los dibujos adjuntos, que ayudarán al menos a ilustrar diversas características de las realizaciones.

La Figura (Fig.) 1 muestra un procedimiento ilustrativo del Esquema 1 para preparar un primer intermedio principal útil en una síntesis convergente del ligando de fórmula (Q).

La Fig. 2 muestra un procedimiento ilustrativo del Esquema 2 para preparar un segundo intermedio principal útil en una síntesis convergente del ligando de fórmula (Q).

20 La Fig. 3 muestra un procedimiento ilustrativo del Esquema 3 para preparar el ligando de fórmula (Q) a partir del primer y segundo intermedios principales.

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

### Descripción detallada de la invención

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

30 Se describen ciertos grupos químicos no sustituidos en la presente memoria como que tienen un número máximo de 40 átomos de carbono (por ejemplo, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) y heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )). Estos incluyen grupos sustituyentes (por ejemplo, grupos R) y monómeros de olefina donde el número de átomos de carbono no es crítico. Cuarenta átomos de carbono en tales grupos químicos no sustituidos es un límite superior práctico; no obstante, en algunas realizaciones la invención contempla tales grupos químicos no sustituidos que tienen un número máximo de  
35 átomos de carbono que es mayor que 40 (por ejemplo, 100, 1000 o mayor).

El término "opcionalmente" significa "con o sin". Por ejemplo, "opcionalmente, un aditivo" significa con o sin un aditivo.

En un caso donde hay conflicto entre el nombre de un compuesto y su estructura, domina la estructura.

40 En un caso donde hay conflicto entre un valor de unidad que se cita sin paréntesis, por ejemplo, 2 pulgadas, y un valor de unidad correspondiente que está citado entre paréntesis, por ejemplo, (5 centímetros), el valor de la unidad citado sin paréntesis es el que domina.

Como se usa en la presente memoria, "un", "una", "el", "la", "al menos uno", y "uno o más" se usan de forma intercambiable. En cualquier aspecto o realización de la presente invención descrita en la presente memoria, el término "aproximadamente" en una frase que hace referencia a un valor numérico puede borrarse de la frase para dar otro aspecto o realización de la presente invención. En aspectos o realizaciones anteriores que emplean el  
45 término "aproximadamente" con el significado de "aproximadamente" debe interpretarse por el contexto de su uso. Preferiblemente "aproximadamente" significa del 90 por ciento al 100 por ciento del valor numérico, del 100 por ciento al 110 por ciento del valor numérico o del 90 por ciento al 110 por ciento del valor numérico. En cualquier aspecto o realización de la presente invención descrita en la presente memoria, los términos de final abierto "que comprende", "comprende" y similares (que son sinónimos de "que incluye", "que tiene" y "caracterizado por") pueden  
50 reemplazarse por las frases parcialmente cerradas respectivas "que consiste esencialmente en", "consiste esencialmente en" y similares o las frases cerradas respectivas "que consiste en", "consiste en" y similares, para dar otro aspecto o realización de la presente invención. El término "caracterizable" es de final abierto y significa distinguible. En la presente solicitud, cuando se hace referencia a una lista precedente de elementos (por ejemplo, ingredientes), las frases "mezcla de los mismos", "combinación de los mismos" y similares, significan dos cualquiera

o más, incluyendo todos los elementos citados. El término "o" usado en una lista de miembros, a menos que se indique de otra manera, se refiere a los miembros ilustrados individualmente así como en cualquier combinación, y soporta realizaciones adicionales que citan uno cualquiera de los miembros individuales (por ejemplo, en una realización se cita la frase "10 por ciento o mayor", la "o" soporta otra realización que cita "10 por ciento" y aún otra realización que cita "más del 10 por ciento"). El término "pluralidad" significa dos o más, en donde cada pluralidad se selecciona independientemente al menos que se indique de otra manera. El término "independientemente" significa por separado con respecto al otro. Los términos "primero", "segundo", etc. sirven como un medio conveniente de distinguir entre dos o más elementos o limitaciones (por ejemplo, una primera silla y una segunda silla) y no implican cantidad u orden al menos que se indique así específicamente. Los símbolos " $\leq$ " y " $\geq$ " significan respectivamente menor que o igual a y mayor que o igual a. Los símbolos "<" y ">" significan respectivamente menor que y mayor que.

A menos que se indique de otra manera, la frase "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la tabla periódica oficial, versión con fecha 22 de junio de 2007 publicada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Asimismo cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos.

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

En algunas realizaciones, un compuesto de la invención (por ejemplo, el complejo metal-ligando de fórmula (I)) contiene uno o más de los sustituyentes  $R^S$ . Preferiblemente, no hay más de 20  $R^S$ , más preferiblemente no más de 10  $R^S$ , y aún más preferiblemente no más de 5  $R^S$  en el compuesto. Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes  $R^S$ , cada  $R^S$  independientemente está unido al mismo o diferente grupo químico sustituido.

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

Como se usa en la presente memoria, la expresión "hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )" significa un radical hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y el término "hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )" significa un dirradical hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono, en donde cada radical y dirradical hidrocarburo es independientemente aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y dirradical hidrocarburo es el mismo o diferente de otro radical y dirradical hidrocarburo, respectivamente, e independientemente está no sustituido o sustituido con uno o más  $R^S$ .

Preferiblemente, un hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) es independientemente un alquilo ( $C_1-C_{40}$ ) sustituido o no sustituido, cicloalquilo ( $C_3-C_{40}$ ), cicloalquil ( $C_3-C_{20}$ )-alquilenilo ( $C_1-C_{20}$ ), arilo ( $C_6-C_{40}$ ) o aril ( $C_6-C_{20}$ )-alquilenilo ( $C_1-C_{20}$ ). Más preferiblemente un hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) es independientemente un hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ) sustituido o no sustituido, por ejemplo, alquilo ( $C_1-C_{20}$ ), cicloalquilo ( $C_3-C_{20}$ ), cicloalquil ( $C_3-C_{10}$ )-alquilenilo ( $C_1-C_{10}$ ), arilo ( $C_6-C_{20}$ ) o aril ( $C_6-C_{18}$ )-alquilenilo ( $C_1-C_{10}$ ). Aún más preferiblemente, un hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) es independientemente un hidrocarbilo ( $C_1-C_{18}$ ) no sustituido o sustituido, por ejemplo, alquilo ( $C_1-C_{18}$ ), cicloalquilo ( $C_3-C_{18}$ ), cicloalquil ( $C_3-C_{12}$ )-alquilenilo ( $C_1-C_6$ ), arilo ( $C_6-C_{18}$ ) o aril ( $C_6-C_{12}$ )-alquilenilo ( $C_1-C_6$ ). Preferiblemente, cualquier cicloalquilo ( $C_3-C_{18}$ ) es independientemente un cicloalquilo ( $C_3-C_{10}$ ) no sustituido o sustituido.

La expresión "alquilo ( $C_1-C_{40}$ )" significa un radical hidrocarburo saturado lineal o ramificado de 1 a 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más  $R^S$ . Son ejemplos de alquilo ( $C_1-C_{40}$ ) no sustituido alquilo ( $C_1-C_{20}$ ) no sustituido; alquilo ( $C_1-C_{10}$ ) no sustituido, alquilo ( $C_1-C_5$ ) no sustituido; metilo; etilo, 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Son ejemplos de alquilo ( $C_1-C_{40}$ ) sustituido alquilo ( $C_1-C_{20}$ ) sustituido; alquilo ( $C_1-C_{10}$ ) sustituido, trifluorometilo y alquilo ( $C_{45}$ ). Preferiblemente, cada alquilo ( $C_1-C_5$ ) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo o 2-metiletilo.

La expresión "alquilenilo ( $C_1-C_{20}$ )" significa un dirradical saturado de cadena lineal o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido por uno o más  $R^S$ . Preferiblemente, alquilenilo ( $C_1-C_{20}$ ), junto con átomos de fórmula (I) a través de los cuales está unido el alquilenilo ( $C_1-C_{20}$ ), comprenden un anillo de 5 o 6 miembros. Son ejemplos de alquilenilo ( $C_1-C_{20}$ ) no sustituido alquilenilo ( $C_1-C_{10}$ ) no sustituido, incluyendo 1,2-alquilenilo ( $C_1-C_{10}$ ) no

sustituido;  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H}_2\text{CHCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_5-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6-$ ,  $-(\text{CH}_2)_7-$ ,  $-(\text{CH}_2)_8-$ , y  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-$ . Son ejemplos de alquileno ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ) sustituido alquileno ( $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ) sustituido,  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ , y  $-(\text{CH}_2)_{14}\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_5-$  (es decir un *normal*-1,20-eicosileno sustituido con 6,6-dimetilo).

5 La expresión "arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ )" significa un radical hidrocarburo aromático mono-, bi- o tricíclico no sustituido o sustituido (con uno o más  $\text{R}^{\text{S}}$ ) de 6 a 40 átomos de carbono en total, de los cuales al menos de 6 a 14 átomos de carbono son átomos de carbono del anillo, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos (primer, segundo y tercer anillos, respectivamente), en donde cualquiera del segundo o tercer anillo está independientemente condensado o no condensado a un primer anillo o entre sí, y el primer anillo es aromático y preferiblemente al menos uno de cualquier del segundo o tercer anillos es aromático. Son ejemplos de arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ ) no sustituido arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ ) no sustituido; arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ) no sustituido; arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ) no sustituido; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantrenilo. Son ejemplos de arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ ) sustituido arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ ) sustituido; arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ) sustituido; arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ) sustituido; 2-alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_5$ )-fenilo; 2,4-bis-alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_5$ )-fenilo; 2,4-bis[alquil ( $\text{C}_{20}$ )]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo. Un arilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ) sustituido preferido es un arilo ( $\text{C}_6$ ) sustituido, más preferiblemente 2,6-bis(1-metiletil)fenilo.

15 La expresión "cicloalquilo ( $\text{C}_3\text{-C}_{40}$ )" significa un radical hidrocarburo cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más  $\text{R}^{\text{S}}$ . Son ejemplos de cicloalquilo ( $\text{C}_3\text{-C}_{40}$ ) no sustituido cicloalquilo ( $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ) no sustituido, cicloalquilo ( $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo. Son ejemplos de cicloalquilo ( $\text{C}_3\text{-C}_{40}$ ) sustituido cicloalquilo ( $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ) sustituido, cicloalquilo ( $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ) sustituido, ciclopentan-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

20 Son ejemplos de hidrocarbilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ) arilenos ( $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ ) no sustituido o sustituido, cicloalquilenos ( $\text{C}_3\text{-C}_{40}$ ) y alquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ) (por ejemplo, alquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )). En algunas realizaciones los dirradicales están en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales) o separados por uno, dos o más átomos de carbono intermedios (por ejemplo, los respectivos 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, etc.). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4- o un alfa, omega-dirradical (es decir, que tenga una separación máxima entre los carbonos del radical), más preferiblemente un 1,2-dirradical. Lo más preferido son versiones 1,2-dirradical de arileno ( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ), cicloalquilenos ( $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ) y alquilenos ( $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ ).

La expresión "heterohidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )" significa un radical heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos N (cuando comprende  $-\text{N}=\text{}$ , como en ciertos grupos heteroarilo que contienen nitrógeno, por ejemplo, un isoxazolilo); O; S;  $\text{S}(\text{O})$ ;  $\text{S}(\text{O})_2$ ;  $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$ ;  $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$ ; y  $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$ , en donde independientemente cada  $\text{R}^{\text{C}}$  es hidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ) no sustituido, cada  $\text{R}^{\text{P}}$  es hidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ) no sustituido; y cada  $\text{R}^{\text{N}}$  es hidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ) no sustituido. La expresión "heterohidrocarbilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )" significa un dirradical heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos  $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$ ,  $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$ ,  $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$ , N, O, S,  $\text{S}(\text{O})$  y  $\text{S}(\text{O})_2$  como se ha definido anteriormente. El radical heterohidrocarburo y cada uno de los dirradicales heterohidrocarburo están independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo. Cada radical heterohidrocarburo y dirradical está independientemente no sustituido o sustituido (por uno o más  $\text{R}^{\text{S}}$ ), aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada heterohidrocarburo es el mismo o diferente de otro radical y dirradical heterohidrocarburo, respectivamente.

Preferiblemente, un heterohidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ) es independientemente heteroalquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ) no sustituido o sustituido, heterocicloalquilo ( $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ ), heterocicloalquil ( $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ )-alquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), cicloalquil ( $\text{C}_3\text{-C}_{40}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), heterocicloalquil ( $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), heteroarilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ), heteroaril ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )-alquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), aril ( $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ) o heteroaril ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ). Más preferiblemente, un heterohidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ) es independientemente heterohidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ) no sustituido o sustituido, por ejemplo heteroalquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), heterocicloalquilo ( $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ ), heterocicloalquil ( $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ )-alquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), cicloalquil ( $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), heterocicloalquil ( $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), heteroarilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), heteroaril ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )-alquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ), aril ( $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ) o heteroaril ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ). Aún más preferiblemente, un heterohidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ) es independientemente heterohidrocarbilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ) no sustituido o sustituido, por ejemplo heteroalquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ), heteroalquilo ( $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ ), heterocicloalquil ( $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ )-alquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), cicloalquil ( $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), heterocicloalquil ( $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), heteroarilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ), heteroaril ( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ )-alquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), aril ( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) o heteroaril ( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ )-heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ). Preferiblemente, cualquier heterocicloalquilo ( $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ ) es independientemente heterocicloalquilo ( $\text{C}_2\text{-C}_9$ ) no sustituido o sustituido.

Son ejemplos de heteroalquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ) y heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ) un radical o dirradical saturado de cadena lineal o ramificada, respectivamente, de 1 a 40 o de 1 a 20 átomos de carbono, respectivamente, y uno o más de los heteroátomos  $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$ ,  $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$ ,  $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$ , N, O, S,  $\text{S}(\text{O})$  y  $\text{S}(\text{O})_2$  como se ha definido anteriormente, en donde el heteroalquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ) y heteroalquilenos ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ) están independientemente no sustituidos o sustituidos por uno o más  $\text{R}^{\text{S}}$ .

Son ejemplos de heterocicloalquilo ( $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ ) no sustituidos heterocicloalquilo ( $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ ) no sustituido, heterocicloalquilo ( $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidrozepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tia-ciclononilo y 2-aza-ciclodecilo.

Son ejemplos de heteroarilo ( $C_1-C_{40}$ ) no sustituido heteroarilo ( $C_1-C_{20}$ ) no sustituido, heteroarilo ( $C_1-C_{10}$ ) no sustituido pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; tetrazol-5-ilo; piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; pirazin-2-ilo; indol-1-ilo; benzimidazol-1-ilo; quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo.

- 5 La expresión "átomo de halógeno" significa un radical fluoro (F), cloro (Cl), bromo (Br), o yodo (I). Preferiblemente, el átomo de halógeno es fluoro o cloro, más preferiblemente fluoro.

Preferiblemente, no hay enlaces O-O, S-S u O-S distintos de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)<sub>2</sub> en el complejo metal-ligando de fórmula (I):

- 10 Preferiblemente, cada hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) sustituido excluye y es diferente del heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) no sustituido o sustituido; preferiblemente, cada hidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ) sustituido excluye y es diferente del heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ) no sustituido o sustituido; y más preferiblemente una combinación de los mismos.

- 15 El término "saturado" significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomo) dobles enlace carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Donde un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>, uno o más dobles y/o triples enlaces opcionalmente pueden estar presentes o no en los sustituyentes R<sup>S</sup>. El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomo) dobles enlace carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, y carbono-silicio, no incluyendo cualquiera de tales dobles enlaces que puedan estar presente o no en los sustituyentes R<sup>S</sup> o en los anillos (hetero)aromáticos, si los hubiera.

- 20 Algunas realizaciones contemplan un análogo trivalente o tetravalente de un grupo dirradical. Como se aplica al grupo dirradical, la expresión "análogo trivalente o tetravalente" respectivamente significa un trirradical o tetraradical que se deriva formalmente abstrayendo uno o dos átomos de hidrógeno, respectivamente, del grupo dirradical. Preferiblemente, cada átomo de hidrógeno abstraído se toma independientemente de una funcionalidad C-H. Se prefiere un análogo trivalente sobre un análogo tetravalente.

- 25 El término "disolvente" significa un líquido, preferiblemente aprótico, que es compatible con el proceso de la invención. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres y éteres cíclicos, particularmente hidrocarburos de cadena ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de los mismos; benceno y bencenos sustituidos con alquilo ( $C_1-C_5$ ) tales como tolueno y xileno; alquil ( $C_1-C_5$ )-O-alquilo ( $C_1-C_5$ ); heterocicloalquilo ( $C_4-C_5$ ) tal como tetrahidrofurano, tetrahidropirano y 1,4-dioxano; alquilo ( $C_1-C_5$ ) éteres de (poli)alquilenglicoles; y mezclas de los anteriores.

- 30 Como se ha mencionado anteriormente, otro aspecto de la presente invención es una poliolefina preparada de acuerdo con un proceso de la primera realización. En algunas realizaciones, las olefinas polimerizables útiles en los procesos de la invención son hidrocarburos( $C_2-C_{40}$ ) que consisten en átomos de carbono e hidrógeno que contienen al menos 1 y preferiblemente no más de 3, y más preferiblemente no más de 2 dobles enlace carbono-carbono. En algunas realizaciones, de 1 a 4 átomos de hidrógeno del hidrocarburo( $C_2-C_{40}$ ) están reemplazados, cada uno por un átomo de halógeno, preferiblemente fluoro o cloro para dar hidrocarburos( $C_2-C_{40}$ ) sustituidos con átomo de halógeno. Los hidrocarburos( $C_2-C_{40}$ ) (que no están sustituidos con átomo de halógeno) se prefieren. Las olefinas polimerizables preferidas (es decir, monómeros de olefina) útiles para preparar las poliolefinas son etileno y olefinas( $C_3-C_{40}$ ) polimerizables. Las olefinas( $C_3-C_{40}$ ) incluyen alfa-olefina, una olefina cíclica, estireno y un dieno cíclico o acíclico. Preferiblemente, la alfa-olefina comprende la alfa-olefina ( $C_3-C_{40}$ ), más preferiblemente una alfa-olefina ( $C_3-C_{40}$ ) de cadena ramificada, aún más preferiblemente una alfa-olefina ( $C_3-C_{40}$ ) de cadena lineal, aún más preferiblemente una alfa-olefina ( $C_3-C_{40}$ ) de cadena lineal de fórmula (A):  $CH_2=CH_2-(CH_2)_zCH_3$  (A), en donde z es un número entero de 0 a 40, y aún más preferiblemente una alfa-olefina ( $C_3-C_{40}$ ) de cadena lineal que es 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, o una alfa-olefina ( $C_{20}-C_{24}$ ) de cadena lineal. Preferiblemente la olefina cíclica es una olefina cíclica( $C_3-C_{40}$ ). Preferiblemente, el dieno cíclico o acíclico es un dieno ( $C_4-C_{40}$ ), preferiblemente un dieno acíclico, más preferiblemente un dieno ( $C_4-C_{40}$ ) conjugado acíclico, más preferiblemente un dieno ( $C_4-C_{40}$ ) 1,3-conjugado acíclico y aún más preferiblemente 1,3-butadieno.

- 50 Las poliolefinas que pueden prepararse mediante un proceso de la invención incluyen, por ejemplo, polietileno e interpolímeros que comprenden residuos de etileno y una o más olefinas( $C_3-C_{40}$ ) polimerizables. Los homopolímeros preferidos son polietileno, polipropileno y polibutileno. Los interpolímeros preferidos son aquellos preparados copolimerizando una mezcla de dos o más olefinas polimerizables tales como, por ejemplo, etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-penteno, etileno/1-hexeno, etileno/4-metil-1-penteno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, etileno/propileno/butadieno y otros terpolímeros de EPDM. Preferiblemente, la poliolefina es un homopolímero de etileno, un interpolímero de etileno/alfa-olefina o un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (por ejemplo, terpolímero).

El término "copolímero" significa un polímero preparado a partir de dos o más monómeros, que forma unidades de repetición del polímero. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan de forma intercambiable en la presente

memoria y no implica ninguna distribución particular de las unidades de repetición a menos que se indique de otra manera en la presente memoria.

Preferiblemente, la poliolefina comprende un copolímero de poli(etileno alfa-olefina), y en algunas realizaciones un copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) preparado de acuerdo con un proceso preferido mencionado anteriormente de la primera realización.

Los interpolímeros multi-bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina descritos en la presente memoria pueden combinarse con uno o más polímeros distintos para formar composiciones de polímero. El uno o más polímeros distintos incluyen interpolímeros u homopolímeros de etileno sustancialmente lineales (SLEP), polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido carboxílico e ionómeros de los mismos, polibutileno (PB) y polímeros de  $\alpha$ -olefina tales como polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polipropileno, interpolímeros de etileno/propileno, polietileno de densidad baja lineal (LLDPE) y polietileno de densidad ultra baja, así como polímeros modificados por injerto y combinaciones de los mismos incluyendo, combinaciones de densidad, MWD, y/o comonómero, tal como aquellas descritas por ejemplo en la Patente de Estados Unidos N.º 5.032.463.

A menudo es deseable incluir en las composiciones de polímero un polímero adicional o combinación de polímero preparada con un catalizador de Ziegler, un catalizador de geometría restringida o una combinación de los mismos. Los segundos polímeros particularmente útiles incluyen, por ejemplo, SLEP, LLDPE, LDPE y combinaciones de los mismos, tal como se describe, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N.º 5.844.045; 5.847.053 y 6.111.023. Tales polímeros se venden comercialmente con los nombres AFFINITY®, Elite®, Dowlex®, todos ellos de The Dow Chemical Company (Midland, Michigan, EE.UU.) y Exact® de Exxon Mobil Corporation (Irving, Texas, EE.UU.).

Las composiciones de polímero descritas en los dos párrafos inmediatamente anteriores pueden formarse por cualquier método conveniente. Por ejemplo, las combinaciones pueden prepararse mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura de aproximadamente o por encima de la temperatura del punto de fusión de uno o más de los componentes. Para la mayor parte de las composiciones de interpolímero multi-bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina, esta temperatura puede estar por encima de 130°C, más generalmente por encima de 145°C y lo más preferiblemente por encima de 150°C. Un equipo de mezclado o amasado típico de polímero que es capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y plastificar en estado fundido la mezcla puede emplearse. Estos incluyen molidos, amasadoras, extrusoras (tanto de tornillo individual como doble tornillo), mezcladoras Banbury, calandrias, y similares. La secuencia de mezclado y el método pueden depender de la composición final. Puede emplearse también una combinación de mezcladores discontinuas Banbury y mezcladoras continuas tal como una mezcladora Banbury, seguida de una mezcladora de molino, seguida de una extrusora.

Otro método para formar las composiciones de polímero comprende polimerización *in situ* como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 5.844.045. La Patente de Estados Unidos N.º 5.844.045 describe, entre otros, interpolimerizaciones de etileno y alfa-olefinas(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) usando al menos un catalizador homogéneo en al menos un reactor y al menos un catalizador heterogéneo en al menos otro reactor. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo o en cualquier combinación de las mismas, con al menos un reactor empleado para preparar un interpolímero multi-bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina como se ha descrito anteriormente. De esta manera, pueden prepararse combinaciones en procesos en disolución que comprenden catalizadores de geometría restringida, catalizadores de Ziegler y combinaciones de los mismos. Tales combinaciones comprenden, por ejemplo, uno o más interpolímeros multi-bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina (como se ha descrito anteriormente y en el documento U.S. 7.622.529 B2 y los miembros de la familia de patentes de Estados Unidos de la misma, uno o más polímeros de distribución ancha de peso molecular (por ejemplo, polímeros de etileno ramificados de forma heterogénea como se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N.º 5.847.053) y/o uno o más polímeros de distribución estrecha del peso molecular (por ejemplo, polímeros homogéneos como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.645.992 o 5.272.236).

En otras realizaciones el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) es el copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina). El copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) comprende un segmento duro derivado de etileno (es decir, un segmento duro de polietileno) y un segmento blando que comprende residuos de la alfa-olefina y el etileno. Los residuos de la alfa-olefina y el etileno típicamente se distribuyen de forma aproximadamente aleatoria en el segmento blando. Preferiblemente, el segmento duro del polietileno es caracterizable por tener menos del 5 por ciento en moles (% en mol) de un residuo de la alfa-olefina incorporado covalentemente en la misma, según se determina por resonancia magnética nuclear como se describirá más adelante.

Los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) comprenden residuos de etileno y uno o más residuos de comonómero de alfa-olefina copolimerizables (es decir, etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina copolimerizables en forma polimerizada). Los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) se caracterizan por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómero polimerizadas que se diferencian en sus propiedades químicas o físicas. Esto es, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina son interpolímeros de bloques, preferiblemente interpolímeros o copolímeros multi-bloque.

En algunas realizaciones, el copolímero multi-bloque puede representarse mediante la siguiente fórmula:



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

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

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

20 En algunas realizaciones, los bloques A y los bloques B se distribuyen aleatoriamente a lo largo de una cadena de polímero (estructura básica) del copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina). En otras palabras, los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) normalmente no tienen una estructura como:



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

30 En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como aquellos descritos en la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos Número US 61/024.674 y los miembros de la familia de Publicación de Solicitud de Patente Internacional PCT Número WO 2009/097560, que se incorporan en la presente memoria por referencia, preferiblemente un copolímero de bloques, que comprende un segmento duro y un segmento blando, y que se caracteriza por un  $M_w/M_n$  en el intervalo de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2,8 y:

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

$$T_f > -6555,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2, \text{ o}$$

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

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

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

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

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

50 
$$R_e > 1481 - 1629(d); \text{ o}$$

(d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar de al menos 5 por ciento mayor que el de una fracción de

interpolímero de etileno aleatorio comparable eluyendo entre las mismas temperaturas, en donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el mismo comonomero o comonomeros y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonomero molar (basado en todo el polímero) dentro del 10 por ciento de aquel del interpolímero de etileno/α-olefina; o

5 (e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C (G'(25°C)) y un módulo de almacenamiento a 100°C (G'(100°C)) en donde la razón de G'(25°C) a G'(100°C) está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1; o

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

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

en donde el interpolímero de bloques de etileno/α-olefina es la mesofase separada.

15 En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un interpolímero de etileno/α-olefina, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º US 7.355.089 y la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º US 2006-0199930, en donde el interpolímero es preferiblemente un copolímero de bloques y comprende un segmento duro y un segmento blando y el interpolímero de etileno/α-olefina:

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

$$T_f > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ o}$$

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

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

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

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

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

$$R_e > 1481 - 1629(d); \text{ o}$$

35 (d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar de al menos el 5 por ciento o mayor que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el mismo o los mismos comonomeros y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonomero molar (basado en todo el polímero) dentro del 10 por ciento de aquel del interpolímero de etileno/α-olefina; o

40 (e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C (G'(25°C)) y un módulo de almacenamiento a 100°C, (G'(100°C)) en donde la razón de G'(25°C) a G'(100°C) está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1; o

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

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

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

50 Otras realizaciones comprenden polímeros y procesos tales como aquellos descritos en las Publicaciones de

Solicitud de Patente Internacional PCT N.º WO 2005/090425, WO 2005/090426 y WO 2005/090427.

5 El contenido de monómero y de cualquier comonómero de las poliolefinas puede medirse usando cualquier técnica adecuada tal como, por ejemplo, espectroscopia de infrarrojos (IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopia de RMN y espectroscopia de RMN de carbono-13 son las más preferidas. Los métodos de espectroscopia de RMN son como se describen posteriormente en la sección de Materiales y Métodos.

10 En algunas realizaciones, la cantidad del comonómero de olefina incorporado en el copolímero de bloques de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina) o segmentos de los mismos se caracteriza por un índice de incorporación de comonómero. Como se usa en la presente memoria, la expresión "índice de incorporación de comonómero", se refiere al porcentaje en moles de residuos de comonómero de olefina incorporados en el copolímero de monómero/comonómero de olefina, o un segmento del mismo, preparado en condiciones representativas de polimerización de olefina. Preferiblemente, el monómero de olefina es etileno o propileno y el comonómero respectivamente es una alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) o alfa-olefina (C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>). Las condiciones de polimerización de olefina son idealmente en estado estacionario, condiciones de polimerización en disolución continua en un diluyente de hidrocarburo a 100°C, 4,5 megapascales (MPa) de presión de etileno (o propileno) (presión del reactor), mayor que 92 por ciento (más preferiblemente mayor que 95 por ciento) de conversión de monómero de olefina, y mayor que 0,01 por ciento de conversión de monómero de olefina. La selección de las composiciones de catalizador que incluyen el catalizador de la invención, que tienen la mayor diferencia en los índices de incorporación de comonómero de olefina da como resultado como copolímeros de bloques de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina) de dos o más monómeros de olefina que tienen la mayor diferencia en las propiedades de bloque o segmento, tal como densidad.

25 En ciertas circunstancias el índice de incorporación de comonómero puede determinarse directamente, por ejemplo mediante el uso de técnicas espectroscópicas de RMN descritas anteriormente o por espectroscopia de IR. Si no pueden usarse técnicas espectroscópicas de RMN o IR, entonces cualquier diferencia en la incorporación de comonómero se determina indirectamente. Para polímeros formados a partir de múltiples monómeros esta determinación indirecta puede conseguirse mediante diversas técnicas basadas en las reactividades del monómero.

30 Para copolímeros producidos mediante un catalizador dado, las cantidades relativas de comonómero y monómero en el copolímero y, por tanto, la composición de copolímero están determinadas por las velocidades de reacción relativas de comonómero y monómero. Matemáticamente, la razón molar de comonómero a monómero está dada por las ecuaciones descritas en el documento US 2007/0167578 A1, en los párrafos con número [0081] a [0090].

Para este modelo la composición de polímero también es una función únicamente de razones de reactividad dependientes de la temperatura y la fracción molar del comonómero en el reactor. Esto mismo es cierto también cuando puede ocurrir una inserción inversa de comonómero o monómero o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

35 Las razones de reactividad para su uso en los modelos anteriores pueden deducirse empíricamente de datos de polimerización reales. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Tercera Edición, Prentice-Hall, 1999 y en Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, pág. 1197-1203. Pueden usarse programas informáticos disponibles en el mercado para ayudar a deducir las razones de reactividad a partir de datos deducidos experimentalmente. Un ejemplo de tal programa es Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 EE.UU.

40 En ocasiones es conveniente incorporar como referencia ejemplos de un catalizador de polimerización de olefinas asociado que puede usarse en las realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina que comprende un agente de intercambio de sitio activo y emplear el catalizador de la invención. Por conveniencia y consistencia, a uno del catalizador de la invención y el catalizador de polimerización de olefinas asociado, por tanto, en ocasiones se le denomina en la presente memoria usando términos genéricos tal como un "primer catalizador de polimerización de olefina" y uno como un "segundo catalizador de polimerización de olefina" o viceversa. Esto es, en algunas realizaciones, el primer catalizador de polimerización de olefinas es el mismo que el catalizador de la invención y el segundo catalizador de polimerización de olefinas es el mismo que el catalizador de polimerización de olefinas asociado; y viceversa en otras realizaciones. En algunas realizaciones, cada uno del primer y el segundo catalizadores de polimerización de olefinas es independientemente un catalizador de la invención. Como se usa en la presente memoria, el primer catalizador de polimerización de olefinas es caracterizable por tener un alto índice de incorporación de comonómero y el segundo catalizador de polimerización de olefinas es caracterizable por tener un índice de incorporación de comonómero que es menor que 95 por ciento del índice de incorporación de comonómero alto. Preferiblemente, el segundo catalizador de polimerización de olefinas es caracterizable por tener un índice de incorporación de comonómero que es menor que 90 por ciento, más preferiblemente menor que 50 por ciento, aún más preferiblemente menor que 25 por ciento, y aún más preferiblemente menor que 10 por ciento del índice de incorporación de comonómero alto del primer catalizador de polimerización de olefinas.

45 Cuando se prepara el copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) de acuerdo con el proceso preferido de la primera realización, el catalizador de la invención se emplea como parte de un sistema de catalizador,

comprendiendo el sistema de catalizador una mezcla o producto de reacción de:

(A) un primer catalizador de polimerización de olefinas, estando caracterizado el primer catalizador de polimerización de olefinas por tener un alto índice de incorporación de comonomero;

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

(C) un agente de intercambio de sitio activo;

siendo el catalizador de la invención cualquiera del primero o el segundo catalizador de polimerización de olefinas.

10 El término "catalizador" como se usa de forma general en la presente memoria, puede referirse a una forma inactivada de un complejo metal-ligando (es decir, precursor) o, preferiblemente, a la forma activada del mismo (por ejemplo, después de entrar en contacto la forma inactivada con un cocatalizador de activación para dar una mezcla catalíticamente activa o un producto de la misma). Para el catalizador de polimerización de olefinas asociado que comprende o se prepara a partir de un complejo metal-ligando que no es de la invención, un metal del complejo metal-ligando que no es de la invención puede ser un metal de uno cualquiera de los Grupos 3 a 15, preferiblemente del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos de tipos de complejos metal-ligando que no son de la invención adecuados son metaloceno, semi-metaloceno, de geometría restringida, y piridilamina polivalente, poliéter u otros complejos base de poliquelación. Tales complejos metal-ligando que no son de la invención se describen en el documento WO 2008/027283 y la Solicitud de Patente de Estados Unidos correspondiente N.º 12/377.034. Otros complejos metal-ligando que no son de la invención adecuados son aquellos descritos en los 20 documentos US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.470.993; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.866.704; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.015.868; US 6.034.022; US 6.103.657; US 6.150.297; US 6.268.444; US 6.320.005; US 6.515.155; US 6.555.634; US 6.696.379; US 7.163.907; y US 7.355.089, así como en las solicitudes WO 02/02577; WO 02/92610; WO 02/38628; WO 03/40195; WO 03/78480; WO 03/78483; WO 2009/012215 A2; US 2003/0004286; y US 04/0220050; US 25 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; y US 2008/0311812 A1.

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

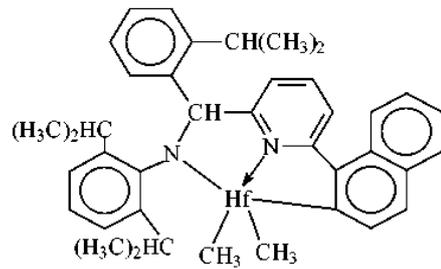
Preferiblemente, el índice de incorporación de comonomero del Catalizador (B) es menor que 50 por ciento y más preferiblemente menor que 5 por ciento del índice de incorporación del comonomero del Catalizador (A). Un ejemplo de Catalizador (B) es el "catalizador de olefinas asociado" mencionado anteriormente.

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

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

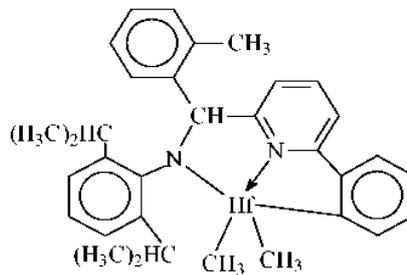
45 Son Catalizadores (A) y (B) representativos de los documentos US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; US 2008/0311812 A1; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215 A2 los catalizadores de las fórmulas (A1) a (A5), (B1), (B2), (C1) a (C3) y (D1):

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



(A1);

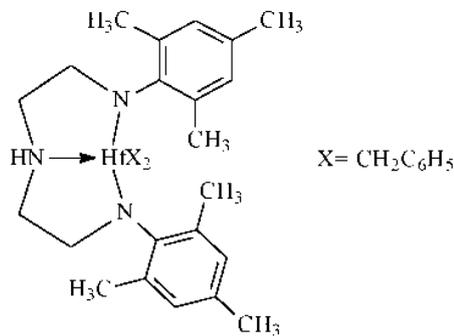
El Catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las enseñanzas de los documentos WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003 y WO 04/24740, y que tiene la estructura:



(A2);

5

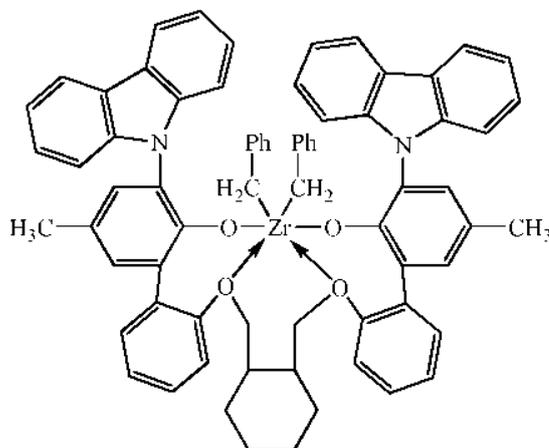
El Catalizador (A3) es bis[N,N''-(2,4,6-tri(1-metiletil)fenil)amido]etilendiamina]hafnio dibencilo y tiene la estructura:



(A3);

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

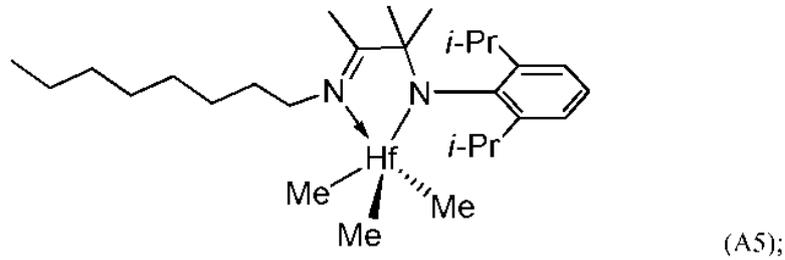
10



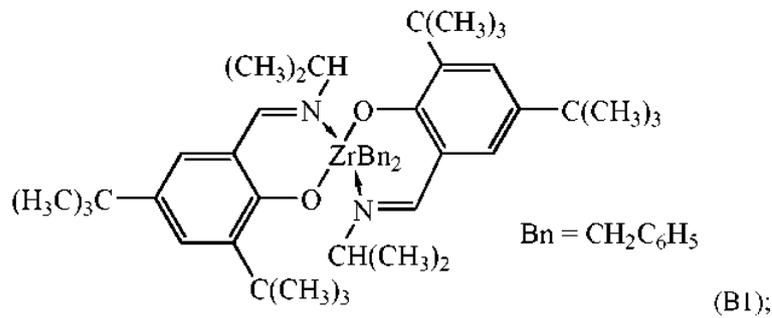
(A4);

El Catalizador (A5) es [ $\eta^2$ -2,6-diisopropil-N-(2-metil-3-(octilimino)butan-2-il)benzenamida]trimetilhafnio, preparado

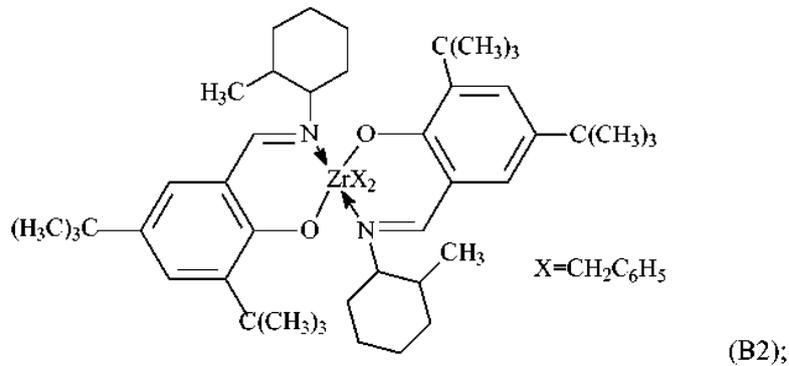
sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 2003/051935, y que tiene la estructura:



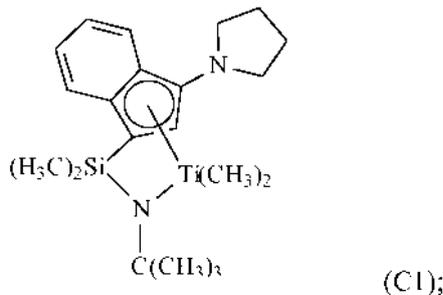
El Catalizador (B1) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil) zirconio dibencilo, y que tiene la estructura:



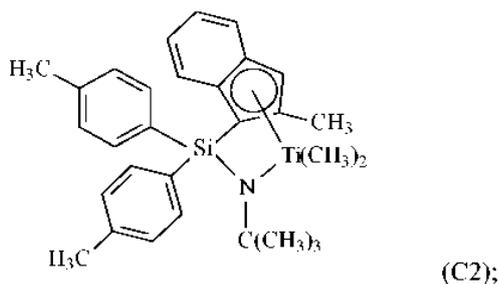
5 El Catalizador (B2) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil)(2-oxoil) zirconio dibencilo, y que tiene la estructura:



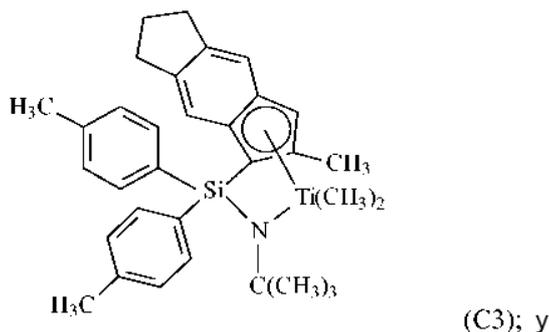
10 El Catalizador (C1) es (t-butilamido)dimetil (3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente de acuerdo con las técnicas del documento USP 6.268.444, y que tiene la estructura:



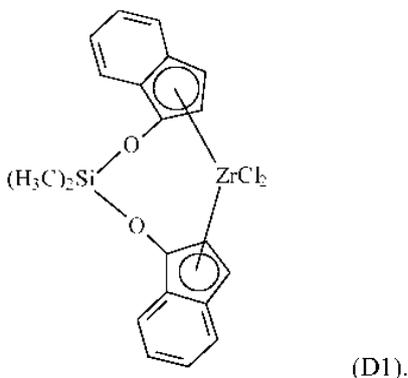
El Catalizador (C2) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A 2003/004286, y que tiene la estructura:



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



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



10 Como se ha mencionado anteriormente, algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina emplean además un agente de intercambio de sitio activo. Las expresiones "agente de intercambio de sitio activo" y "CSA" se usan de forma intercambiable en la presente memoria y se refieren a un compuesto que es caracterizable por ser capaz de causar, en condiciones de polimerización de olefina, el intercambio de una cadena de polímero (es decir, una cadena o fragmento de polímero) entre al menos dos sitios de catalizador activos de dos catalizadores de polimerización de olefinas, siendo los dos catalizadores de polimerización de olefinas el catalizador de la invención y el catalizador de polimerización de olefinas asociado, tal como otro catalizador de la invención o uno de los catalizadores que no son de la invención descritos anteriormente. Esto es, la transferencia de un fragmento de polímero ocurre tanto hacia como desde uno o más sitios activos de los catalizadores de polimerización de olefinas.

20 A diferencia de un agente de intercambio de sitio activo, un "agente de transferencia de cadena" provoca la terminación del crecimiento de la cadena de polímero y se suma a una transferencia de una sola vez de polímero desde un catalizador (por ejemplo, el catalizador de la invención) al agente de transferencia. En algunas realizaciones del proceso de polimerización tales como aquellos útiles para preparar homopolímeros de poliolefina y copolímeros de poliolefina aleatorios, el CSA es caracterizable por funcionar como un agente de transferencia de cadena. Esto es, el CSA es caracterizable por funcionar de tal manera que haya transferencia de una sola vez de un homopolímero de poliolefina o producto de copolímero de poliolefina aleatorio formado en tal proceso de polimerización desde el catalizador de polimerización de olefina (por ejemplo, el catalizador de la invención) al CSA.

25 En tales realizaciones, no es necesario que el CSA realice un intercambio de sitio activo de forma reversible, puesto

que todas las realizaciones típicamente emplean únicamente un catalizador de polimerización de olefina, que puede tener o usar únicamente un sitio de catalizador activo.

En algunas realizaciones, el agente de intercambio de sitio activo es caracterizable por tener una razón de actividad de intercambio de sitio activo  $R_{A-B}/R_{B-A}$ . En general, para dos catalizadores (A) y (B) cualquiera, la razón de actividad de intercambio de sitio activo  $R_{A-B}/R_{B-A}$  se calcula dividiendo una tasa de transferencia de cadena de un sitio activo de un Catalizador (A) a un sitio activo de un Catalizador (B) ( $R_{A-B}$ ) por una tasa de transferencia de cadena del sitio activo del Catalizador (B) al sitio activo del Catalizador (A) ( $R_{B-A}$ ). Preferiblemente el Catalizador (A) es el catalizador de la invención y el Catalizador (B) es el catalizador de polimerización de olefinas asociado mencionado anteriormente. Para el agente de intercambio de sitio activo, preferiblemente la razón de actividad de intercambio de sitio activo  $R_{A-B}/R_{B-A}$  es de 0,01 a 100. Preferiblemente, un intermedio formado entre el agente de intercambio de sitio activo y la cadena de polimerilo es suficientemente estable para que la terminación de la cadena sea relativamente rara. Un agente de intercambio de sitio activo que contiene (poliolefina-polirradical) es un ejemplo de tales intermedios.

Seleccionando diferentes combinaciones de catalizadores de polimerización de olefinas que tienen diferentes tasas de incorporación de comonomero (como se describe en la presente memoria) así como diferentes reactividades, y combinando dos o más CSA (y preferiblemente 3 o menos CSA), pueden prepararse diferentes productos de copolímero multibloque de poli(monómero de olefina-comonomero de olefina) en algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina. Tales productos diferentes pueden tener segmentos de diferentes densidades o concentraciones de comonomero, diferentes longitudes de bloque, diferentes números de tales segmentos o bloques, o una combinación de las mismas. Por ejemplo, si la actividad de intercambio de sitio activo del agente de intercambio de sitio activo es relativamente baja a una tasa de propagación de cadena de polímero de uno o más de los catalizadores de polimerización de olefinas, pueden obtenerse copolímeros multibloque y combinaciones de polímero de longitud de cadena más larga como productos. Al contrario, si el intercambio de sitio activo es muy rápido con respecto a la propagación de cadena del polímero, se obtiene un producto de copolímero que tiene una estructura de cadena más aleatoria y longitudes de bloque más cortas. En general, un agente de intercambio de sitio activo extremadamente rápido puede producir un copolímero multibloque que tiene propiedades de copolímero sustancialmente aleatorio. Mediante la selección apropiada tanto del catalizador o catalizadores como del CSA, respecto a los copolímeros de bloque puros, pueden obtenerse como productos copolímeros que contienen segmentos de bloques de polímero relativamente largos y/o combinaciones de los anteriores con diversos homopolímeros y/o copolímeros de etileno o propileno.

En algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina empleando los CSA, los agentes de intercambio de sitio activo que son adecuados para su uso en el mismo incluyen compuestos o complejos de metal del Grupo 1, 2, 12 o 13 que contienen al menos un grupo hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ), preferiblemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{12}$ ), sustituido con compuestos de aluminio, galio o zinc, y productos de reacción de los mismos con una fuente de protones. Los grupos hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ) preferidos son grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo ( $C_1-C_8$ ) lineales o ramificados. Los agentes de intercambio de sitio activo más preferidos para su uso en la presente invención son compuestos de trialkil aluminio y dialquil zinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilzinc. Los agentes de intercambio de sitio activo adecuados adicionales que incluyen el producto de reacción o mezcla formada combinando el compuesto de organometal anterior, preferiblemente un trialkil ( $C_1-C_8$ )aluminio o compuesto de dialquil ( $C_1-C_8$ )zinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio o dietilzinc, con menos que una cantidad estequiométrica (con respecto al número de grupos hidrocarbilo) de una amina primaria o secundaria, fosfina primaria o secundaria, tiol o compuesto de hidroxilo, especialmente bis(trimetilsilil) (amina, t-butil (dimetil)silanol, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil (1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina), difenilfosfina, 2,6-di(t-butil)tiolenol o 2,6-difenilfenol. Deseablemente, se usa suficiente reactivo de amina, fosfina, tiol o hidroxilo de tal modo que al menos un grupo hidrocarbilo permanezca por cada átomo de metal. Los productos de la reacción principal de las combinaciones anteriores más deseados para su uso en la presente invención como agentes de intercambio de sitio activo son di(bis(trimetilsilil)amida) de n-octilaluminio, bis(dimetil (t-butil)silóxido) de i-propilaluminio y di(piridinil-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(dimetil (t-butil)siloxano) de i-butilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de i-butilaluminio, di(piridin-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil (1-naftil)amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil (t-butil)silóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc y (t-butóxido) de etilzinc. Otros agentes de intercambio de sitio activo que no son de la invención adecuados se describen en los documentos WO 2005/073283 A1; WO 2005/090425 A1; WO 2005/090426 A1; WO 2005/090427 A2; WO 2006/101595 A1; WO 2007/035485 A1; WO 2007/035492 A1; y WO 2007/035493 A2.

Preferiblemente, los procesos de la invención emplean tres o menos, más preferiblemente dos, y aún más preferiblemente un complejo metal-ligando de fórmula (I). También preferiblemente, los procesos de la invención emplean el uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) (ingrediente (a)) y el uno o más co-catalizadores de activación (ingrediente (b)) que comprenden o se derivan un catalizador, en donde el catalizador se caracteriza por tener una eficiencia de catalizador mayor que 110.000, más preferiblemente mayor que 130.000 y aún más preferiblemente mayor que 210.000, en donde la eficiencia del catalizador se calcula dividiendo el número de

gramos de poliolefina preparada por el número de gramos de metal (M) de ingrediente (a) (es decir, el complejo de metal de fórmula (I)) empleado a una temperatura de la mezcla de reacción de 120°C o 135°C usando condiciones respectivas como se describe posteriormente en los Ejemplos, especialmente las condiciones del Ejemplo F1 para 120°C y las condiciones del Ejemplo E a 135°C.

5 M es hafnio en un estado de oxidación formal de +3 o +4.

En algunas realizaciones n es 1. En algunas realizaciones n es 2. En algunas realizaciones n es 3. En algunas realizaciones n es 4. En algunas realizaciones n es 5.

10 Cada X es un ligando monodentado. En algunas realizaciones el ligando monodentado es el ligando monoaniónico. El ligando monoaniónico tiene un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico preferiblemente independientemente es hidruro, carbanión hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), carbanión heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, sulfato, HC(O)O<sup>-</sup>, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)C(O)O<sup>-</sup>, HC(O)N(H)<sup>-</sup>, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)C(O)N(H)<sup>-</sup>, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)C(O)N(hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)), R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>B<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>N<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>O<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>S<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>P<sup>-</sup> o R<sup>M</sup>R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>Si<sup>-</sup>, en donde cada R<sup>K</sup>, R<sup>L</sup> y R<sup>M</sup> es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), o R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilenio (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y R<sup>M</sup> es como se ha definido anteriormente.

En algunas realizaciones el ligando monodentado es el ligando neutro. Preferiblemente, el ligando neutro es un grupo de tipo base de Lewis neutra que es R<sup>X</sup>NR<sup>K</sup>R<sup>L</sup>, R<sup>K</sup>OR<sup>L</sup>, R<sup>K</sup>SR<sup>L</sup> o R<sup>X</sup>PR<sup>K</sup>R<sup>L</sup>, en donde cada R<sup>X</sup> es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), [hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)]<sub>3</sub>Si, [hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)]<sub>3</sub>Si hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) o heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y cada R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> es independientemente como se ha definido anteriormente.

20 En algunas realizaciones, cada X monodentado es un átomo de halógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)C(O)O<sup>-</sup> no sustituido, o R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>N<sup>-</sup> en donde cada uno de R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> es independientemente un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido. En algunas realizaciones cada X monodentado es un átomo de cloro, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) (por ejemplo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o bencilo), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)C(O)O<sup>-</sup> no sustituido o R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>N<sup>-</sup> en donde cada R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> es independientemente un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido.

25 En algunas realizaciones dos X se toman juntos para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. Preferiblemente el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula (R<sup>D</sup>)<sub>2</sub>C=C(R<sup>D</sup>)-C(R<sup>D</sup>)=C(R<sup>D</sup>)<sub>2</sub>, en donde cada R<sup>D</sup> es independientemente H, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones el ligando bidentado es un ligando monoaniónico-mono (base de Lewis). El ligando monoaniónico-mono (base de Lewis) es preferiblemente un 1,3-dionato de fórmula (D): R<sup>E</sup>-C(O)=CH-C(O)-R<sup>E</sup> (D), en donde cada R<sup>D</sup> es independientemente H, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones el ligando bidentado es un ligando dianiónico. El ligando dianiónico tiene un estado de oxidación formal neto de -2. Preferiblemente cada ligando dianiónico es independientemente carbonato, oxalato (es decir, <sup>-</sup>O<sub>2</sub>CC(O)O<sup>-</sup>), dicarbanión hidrocarbilenio (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), dicarbanión heterohidrocarbilenio (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), fosfato o sulfato. El número y la carga (neutro, monoaniónico, dianiónico) de X se seleccionan dependiendo del estado de oxidación formal de M tal que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en su conjunto, neutro.

Preferiblemente n es 2 o 3 y al menos dos X son independientemente ligandos monodentados monoaniónicos y un tercer X, si estuviera presente, es un ligando monodentado neutro.

40 Como se usa en la presente memoria, el término "carbonato" significa una sustancia iónica que consiste en cero o uno cationes Q<sup>X</sup> y un anión de la fórmula empírica CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, teniendo la sustancia iónica una carga global -1 o -2. El término "nitrato" significa una sustancia iónica que consiste en un anión de la fórmula empírica NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, teniendo la sustancia iónica una carga global de -1. El término "oxalato" significa una sustancia iónica que consiste en cero o uno cationes Q<sup>X</sup> y un anión de la fórmula empírica <sup>-</sup>OC(O)C(O)O<sup>-</sup>, teniendo la sustancia iónica una carga global de -1 o -2. El término "fosfato" significa una sustancia iónica que consiste en cero, uno o dos cationes Q<sup>X</sup> y un anión de la fórmula empírica PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, teniendo la sustancia iónica una carga global de -1, -2 o -3. El término "sulfato" significa una sustancia iónica que consiste en cero o uno cationes Q<sup>X</sup> y un anión de la fórmula empírica SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, teniendo la sustancia iónica una carga global de -1 o -2. En cada una de las sustancias iónicas, Q<sup>X</sup> preferiblemente de forma independiente es un catión inorgánico de átomo de hidrógeno, litio, sodio, potasio, calcio o magnesio, incluyendo hemicalcio y hemimagnesio.

50 En algunas realizaciones cada uno de R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> es un átomo de hidrógeno. En algunas realizaciones al menos uno aunque no todos de R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> es un átomo de hidrógeno y cada uno de los restantes y más preferiblemente al menos dos de R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> es independientemente hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)O<sup>-</sup> o átomos de halógeno. R<sup>1</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)O<sup>-</sup> o átomo de halógeno y más preferiblemente hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>).

55 En algunas realizaciones R<sup>7</sup> es un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), preferiblemente un hidrocarbilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) y más preferiblemente un arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>). Preferiblemente, el arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) es un fenilo, más preferiblemente un fenilo que tiene al menos un sustituyente en una posición orto (es decir, las posiciones 2 o 6) y aún más preferiblemente un fenilo que tiene independientemente un sustituyente en cada posición orto (es decir, las posiciones 2 y 6).

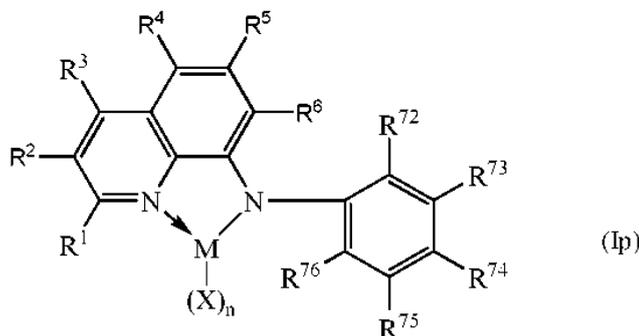
En algunas realizaciones  $R^7$  es un heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) y preferiblemente un heteroarilo ( $C_1-C_{40}$ ). En algunas realizaciones  $R^7$  no es quinolin-8-ilo.

En uno cualquiera de los complejos metal-ligando de las fórmulas mencionadas anteriormente que tienen  $R^7$ , es especialmente preferido un complejo metal-ligando en donde  $R^7$  es 2,6-bis(dialquil ( $C_1-C_4$ )-amino)fenilo; 2,6-dinitrofenilo; 2,6-di(dialquiloxi ( $C_1-C_4$ ))fenilo; 2-alquil ( $C_1-C_4^*$ )-fenilo; 2-isopropilfenilo; 2,6-dialquil ( $C_1-C_4$ )-fenilo; 2,6-dimetilfenilo; 2,6-diisopropilfenilo; 3,5-dialquil ( $C_1-C_4$ )-fenilo; 2,4,6-trialquil ( $C_1-C_4$ )-fenilo; bifenil-2-il; 2,6-difenilfenilo; 3,5-difenilfenilo; 2,4,6-trifenilfenilo; 3,5-bis(2,6-bis[alquil ( $C_1-C_4$ )-fenil])fenilo; 2,6-di(1-naftil)fenilo; 3,5-di(1-naftil)fenilo; ciclohexilo; difenilmetilo; o tritilo; en donde cada alquilo ( $C_1-C_4$ ) es independientemente metilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo. Se prefiere también especialmente el complejo metal-ligando en donde  $R^7$  es alquilo ( $C_1-C_{20}$ ) (por ejemplo, 1-butilo, 2-propilo, 1,1-dimetiletilo y 1-octilo), bencilo, fenilo, ciclohexilo, 1-metil-piperidin-4-ilo, 3-(N,N-di(alquil ( $C_1-C_4$ ))amino)-propilo, alquil ( $C_1-C_4$ )-amino o pirrol-1-ilo.

En algunas realizaciones, al menos uno, más preferiblemente al menos dos, aún más preferiblemente todos de  $R^1$  a  $R^7$  y X están independientemente no sustituidos (es decir, carecen de sustituyentes  $R^S$ ). En otras realizaciones, al menos uno, más preferiblemente dos, y aún más preferiblemente 3 de  $R^1$  a  $R^7$  y X están independientemente sustituidos con el sustituyente  $R^S$ , independientemente cada sustituyente  $R^S$  y preferiblemente siendo alquilo ( $C_1-C_{10}$ ) y más preferiblemente un alquilo ( $C_1-C_5$ ). En otras realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es como se ha descrito en la primera realización, excepto en donde un grupo radical (por ejemplo, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) o hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )) se suprime de la definición de uno cualquiera de  $R^1$  a  $R^7$  y X.

La invención ha descubierto que el complejo metal-ligando de fórmula (I) que tiene una combinación preferida de grupos  $R^1$  y  $R^7$ , junto con M que es un metal del Grupo 4 y más preferiblemente hafnio, es particularmente valiosa para polimerizar monómeros de olefina que comprenden etileno y una alfa-olefina (es decir, copolimerización) para preparar un copolímero de poli(etileno alfa-olefina).  $R^1$  es hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )-O-, o un átomo de halógeno, y más preferiblemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ); y  $R^7$  es un hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), preferiblemente un hidrocarbilo ( $C_6-C_{40}$ ) y más preferiblemente un arilo ( $C_6-C_{40}$ ).

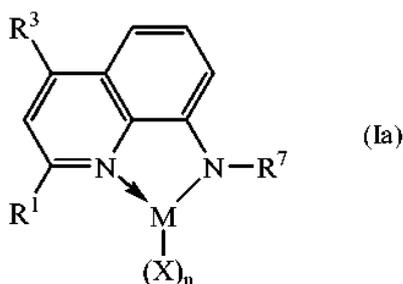
En algunas realizaciones el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de fórmula (Ip):



en donde:

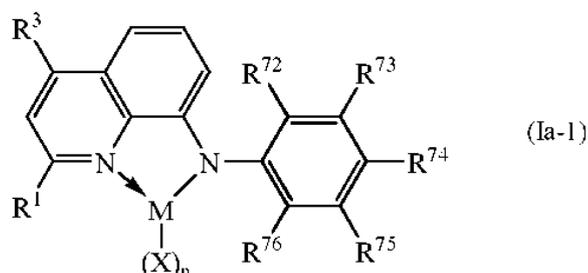
Al menos uno de  $R^{72}$  y  $R^{76}$  es independientemente un alquilo ( $C_1-C_{40}$ ) y cada uno del resto de  $R^{72}$  a  $R^{76}$  es independientemente un átomo de hidrógeno de  $R^S$  y M, n,  $R^1$  a  $R^6$  y  $R^S$  son como se han definido anteriormente para la fórmula (I).

En algunas realizaciones el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de fórmula (Ia):



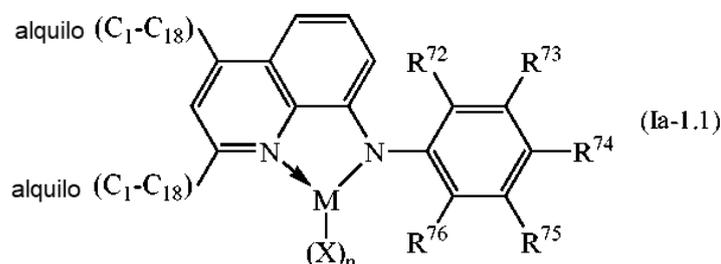
en donde X, n,  $R^1$ ,  $R^3$  y  $R^7$  son como se ha definido anteriormente. Preferiblemente en la fórmula (Ia),  $R^1$  no es un átomo de hidrógeno sino que de lo contrario es como se ha definido anteriormente para la fórmula (I).

En algunas realizaciones el complejo metal-ligando de fórmula (Ia) es un complejo metal-ligando de fórmula (Ia-1):

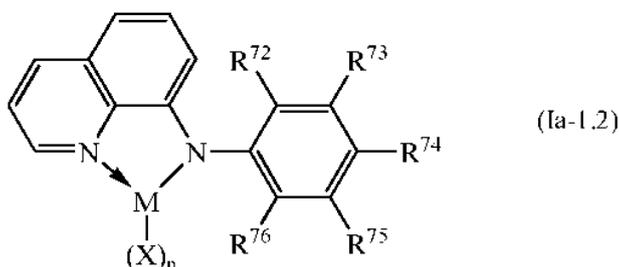


5 en donde cada uno de R<sup>72</sup> a R<sup>76</sup> es independientemente un átomo de hidrógeno o R<sup>S</sup>, en donde R<sup>S</sup> es como se ha definido anteriormente. Preferiblemente al menos R<sup>72</sup> y más preferiblemente al menos R<sup>72</sup> y R<sup>76</sup> es independientemente R<sup>S</sup>, más preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, aún más preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) no sustituido, e incluso más preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

En algunas realizaciones el complejo metal-ligando de fórmula (Ia-1) es un complejo metal-ligando de fórmula (Ia-1.1):



En algunas realizaciones el complejo metal-ligando de fórmula (Ia-1) es un complejo metal-ligando de fórmula (Ia-1.2):



10 Como se muestra posteriormente en los Ejemplos, la invención ha descubierto que el complejo metal-ligando de fórmula (Ia-1), especialmente (Ia-1.2) y más especialmente (Ia-1.1), en combinación con M, que es un metal del Grupo 4, y más preferiblemente hafnio, es particularmente valioso para copolimerizar etileno y una alfa-olefina para preparar un copolímero de poli(etileno alfa-olefina). Es también aún más preferido el complejo metal-ligando de fórmula (I) de uno cualquiera de los Ejemplos que se describirán más adelante. En algunas realizaciones el complejo metal-ligando de fórmula (I) es uno cualquiera de los complejos metal-ligando (5) a (8) y (10) de los Ejemplos respectivos 5 a 8 y 10 descritos posteriormente.

15 Preferiblemente, el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) es caracterizable por tener una temperatura de fusión (T<sub>f</sub>) mayor que 60 grados centígrados y más preferiblemente mayor que 80°C, según se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando el procedimiento descrito más adelante. En algunas realizaciones la temperatura de fusión es un intervalo de temperatura que tiene puntos finales que son dos cualquiera de la T<sub>f</sub> de las poliolefinas de los Ejemplos F1 a F8, descritos posteriormente. En algunas realizaciones, el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) es caracterizable por tener un peso molecular promedio ponderal (M<sub>w</sub>) en un intervalo que tiene puntos finales que son dos cualquiera de los valores M<sub>w</sub> de las poliolefinas de los Ejemplos F1 a F8, descritos posteriormente. En algunas realizaciones, el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) es caracterizable por tener un peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) en un intervalo que tiene puntos finales que son dos cualquiera de los valores M<sub>n</sub> de las poliolefinas de los Ejemplos F1 a F8, descritos posteriormente. En algunas realizaciones, el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) es caracterizable por tener un índice de polidispersidad (PDI; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) en un intervalo que tiene puntos finales que son dos cualquiera de los valores de PDI de las poliolefinas de los Ejemplos F1 a F8, descritos más adelante. En algunas realizaciones, el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) es caracterizable por tener una incorporación en porcentaje en peso (%p) de la alfa-olefina (peso de alfa-olefina consumido dividido por el peso del copolímero de poli(etileno alfa-olefina), expresado como un porcentaje) en un intervalo que tiene puntos finales que son dos cualquiera de los valores en %p de incorporación de 1-octeno de las poliolefinas de los Ejemplos F1 a F8, descritos posteriormente. En algunas realizaciones, el copolímero de

poli(etileno alfa-olefina) es caracterizable por tener un porcentaje en moles (% en moles) de grupos vinilo (es decir, grupos  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). La expresión "porcentaje en moles de grupos vinilo" significa la concentración de grupos vinilo en la poliolefina expresada como vinilos por cada 1000 átomos de carbono y se determina por resonancia magnética nuclear de protón de acuerdo con el método descrito posteriormente. Preferiblemente el % en moles de grupos vinilo está en un intervalo que tiene puntos finales que son dos cualquiera de los valores de % en moles de vinilos de las poliolefinas de los Ejemplos F1 a F8, descritos posteriormente.

En algunas realizaciones el proceso de la invención que emplea complejos metal-ligando de fórmula (I), especialmente los complejos metal-ligando de fórmula (Ia-1.1) y catalizadores de la invención que comprenden o se preparan a partir de algunos ventajosamente prepara una poliolefina, especialmente el copolímero de (etileno alfa-olefina) que tiene un alto grado deseable de homogeneidad composicional. Los copolímeros de poli(etileno alfa-olefina) que tienen altos grados de homogeneidad composicional son útiles en aplicaciones tales como películas, especialmente para su uso en aplicaciones que requieren una buena transparencia óptica, una baja turbidez o ambas. La homogeneidad composicional puede caracterizarse por DSC en el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) de acuerdo con un método de DSC descrito posteriormente. En una medición de DSC que indicaba homogeneidad composicional, la medición de DSC informa de curvas de flujo térmico (vatios por gramo (W/g)) frente a la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) (curvas de enfriamiento o calentamiento) que presentan independientemente picos de temperatura individuales correspondientes a las transiciones de cristalización y fusión, respectivamente. A diferencia de las curvas de DSC para el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) que tenía un bajo grado de homogeneidad composicional que presentaba múltiples picos de temperatura (es decir, 2 o más), un amplio pico individual o un único pico parcialmente solapado con picos adicionales que aparecen como uno o más de los denominados "salientes" se usa DSC para caracterizar la homogeneidad composicional, obtener curvas de DSC de calentamiento y enfriamiento y valores de la temperatura de cristalización ( $T_C$ ) a partir de la curva de enfriamiento de DSC de acuerdo con el método de DSC descrito posteriormente en la sección de Materiales y Métodos. Aunque puede usarse cualquiera de la curva de calentamiento o enfriamiento de DSC para cuantificar el grado de homogeneidad composicional, preferiblemente se usa el único pico en la curva de enfriamiento de DSC. El único pico en la curva de enfriamiento de DSC es caracterizable por una anchura completa a la altura de pico semi máxima en grados centígrados ( $W_{1/2(\text{DSC})}$ ) correspondiente a una transición de cristalización (es decir,  $T_C$ ) de la curva de enfriamiento de DSC. Esta medición es útil para caracterizar la homogeneidad composicional para muestras que tienen una temperatura de transición de cristalización (es decir,  $T_C$ ) de  $60^{\circ}\text{C}$  o mayor. Generalmente, la anchura de los picos en la curva de enfriamiento de DSC y, por tanto, el valor  $W_{1/2(\text{DSC})}$  varía, al menos en parte, con la  $T_C$ . Valores de  $W_{1/2(\text{DSC})}$  inferiores reflejan mayores grados de homogeneidad composicional. En las realizaciones donde  $T_C$  es mayor que  $100^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente  $W_{1/2(\text{DSC})}$  es menor que o igual a  $4,0^{\circ}\text{C}$ . En realizaciones donde  $T_C$  es de  $60^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente  $W_{1/2(\text{DSC})}$  es menor que o igual a  $5,0^{\circ}\text{C}$ . Otra medición de DSC que indica homogeneidad composicional es un producto de multiplicación (\*) de  $T_C$  por  $W_{1/2(\text{DSC})}$ . Cuanto menores son los valores de  $T_C * W_{1/2(\text{DSC})}$  reflejan mayores grados de homogeneidad composicional. En algunas realizaciones  $T_C * W_{1/2(\text{DSC})}$  es menor que  $550$  grados centígrados al cuadrado ( $^{\circ}\text{C}^2$ ), y más preferiblemente menor que  $400^{\circ}\text{C}^2$ .

La homogeneidad composicional del copolímero de poli(etileno alfa-olefina) puede caracterizarse también por una distribución estrecha del peso molecular (MWD) como se indica por el índice de polidispersidad (PDI;  $M_w/M_n$ ) mencionado anteriormente. Valores más bajos de PDI indican mayores grados de homogeneidad composicional, esto es, un menor intervalo de distribución de longitudes de cadena. En estas realizaciones preferidas el PDI es menor que 3,0 y más preferiblemente menor que 2,5, en donde PDI se determina de acuerdo con un procedimiento de cálculo del PDI descrito más adelante. Puede observarse una MWD estrecha por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) de acuerdo con un método de GPC descrito posteriormente. La homogeneidad de peso molecular puede caracterizarse también mediante una combinación de los picos de DSC individuales mencionados anteriormente y un PDI menor que 3,0, y más preferiblemente menor que 2,5.

Aún más preferiblemente, el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) también es caracterizable por los niveles bajos mencionados anteriormente de grupos vinilo. Valores en % en moles menores de grupos vinilo reflejan unos mayores grados de homogeneidad composicional. En algunas realizaciones el % en moles de grupos vinilo es menor que 0,10% en moles, preferiblemente menor que 0,04% en moles y más preferiblemente menor que 0,03% en moles.

Aún más preferiblemente, el proceso de la invención es uno que produce tales copolímeros de poli(etileno alfa-olefina) preferidos en donde el catalizador empleado en el proceso es caracterizable por una alta eficiencia de catalizador (por ejemplo, mayor que 200.000 g de copolímero/g de metal (M) del complejo metal-ligando). Aún más preferiblemente el proceso de la invención es uno que produce tales copolímeros de poli(etileno alfa-olefina) preferidos en donde tales copolímeros de poli(etileno alfa-olefina) preferidos son caracterizables por un alto peso molecular promedio ponderal ( $M_w$ ) ( $>500.000$  g/mol), más preferiblemente  $>600.000$  g/mol, aún más preferiblemente  $>800.000$  g/mol, e incluso más preferiblemente  $>900.000$  g/mol); o un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) ( $>170.000$  g/mol, más preferiblemente  $>200.000$  g/mol, aún más preferiblemente  $>250.000$  g/mol, e incluso más preferiblemente  $>300.000$  g/mol); o es capaz de preparar tales copolímeros de poli(etileno alfa-olefina) preferidos a una temperatura de la mezcla de reacción de  $120^{\circ}\text{C}$  o  $135^{\circ}\text{C}$  usando condiciones respectivas, como se describe posteriormente en los Ejemplos, especialmente las condiciones del Ejemplo F1 a  $120^{\circ}\text{C}$  y las condiciones del Ejemplo E a  $135^{\circ}\text{C}$ .

Aún más, el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) es caracterizable por una combinación de dos cualquiera o más de las características pertinentes mencionadas anteriormente en los cinco párrafos inmediatamente anteriores. En algunas realizaciones la combinación comprende un PDI de menos de 3,0; picos individuales observados en ambas curvas de calentamiento y enfriamiento de DSC; y un  $W_{1/2(DSC)}$  menor que 5,0°C. En algunas realizaciones la combinación comprende un PDI de menos de 2,5; picos individuales observados en ambas curvas de calentamiento y enfriamiento de DSC;  $W_{1/2(DSC)}$  menor que 4,0°C; y un % en moles de vinilos menor que 0,03% en moles. En algunas realizaciones la combinación comprende un PDI de menos de 3,0; picos individuales observados en ambas curvas de calentamiento y enfriamiento de DSC; y  $T_C * W_{1/2(DSC)}$  menor que 500°C<sup>2</sup>. En algunas realizaciones la combinación comprende un PDI de menos de 2,5; picos individuales observados en ambas curvas de calentamiento y enfriamiento de DSC;  $T_C * W_{1/2(DSC)}$  menor que 400°C<sup>2</sup>; y un % en moles de vinilos menor que 0,03% en moles. En algunas realizaciones el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) que tiene el alto grado de homogeneidad composicional individual por estas combinaciones también es caracterizable por un  $M_w$  mayor que 600.000 g/mol.

En algunas realizaciones, el catalizador de la invención comprende, o se prepara a partir de un complejo metal-ligando preferido de fórmula (I) y un co-catalizador de activación preferido, o un producto de reacción del mismo. En otras realizaciones, el catalizador de la invención comprende, o se prepara a partir de, dos o más complejos metal-ligando preferidos de fórmula (I) y al menos un co-catalizador de activación preferido, o un producto de reacción del mismo.

En algunas realizaciones, el ligando de fórmula (Q) corresponde al complejo metal-ligando de fórmula (Ia) o (Ib) o (Ip) (esto es, es un ligando de fórmula (Qa) o (Qb) o (Qp), respectivamente, en donde M y X<sub>s</sub> se han suprimido y H se ha añadido al átomo de nitrógeno unido a R<sup>7</sup>). Preferiblemente, en el complejo metal-ligando de fórmula (Ip) y el ligando de fórmula (Qp) cada uno de R<sup>72</sup> y R<sup>76</sup> es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>). En algunas realizaciones la invención es la sal de metal del Grupo 1 o 2 de ligando de fórmula (Qp). La sal de metal del Grupo 1 o 2 incluye sales monometálicas y sales hemimetálicas. Los ejemplos de sal monometálica son Na(Q monodesprotonado) y [CaOH](Q monodesprotonado). Son ejemplos de sales hemimetálicas Ca(Q didesprotonado)<sub>2</sub> y Mg(Q didesprotonado)<sub>2</sub>. La sal de metal del Grupo 1 o 2 del ligando de fórmula (Q) puede prepararse poniendo en contacto el ligando de fórmula (Q) con aproximadamente un equivalente molar de una base de metal del Grupo 1 o 2 correspondiente tal como, por ejemplo, un alcóxido de metal del Grupo 1 o 2, un hidróxido de metal del Grupo 1 o 2, un bicarbonato de metal del Grupo 1 o 2, o un carbonato de metal del Grupo 1 o 2, preferiblemente en un disolvente aprótico polar (por ejemplo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetona o una mezcla de los mismos), un disolvente prótico polar (por ejemplo, metanol, agua o una mezcla de los mismos) o una mezcla de los mismos. Alternativamente la sal de metal del Grupo 1 o 2 puede prepararse directamente *in situ* sin pasar a través del conjugado ácido que es el ligando de fórmula (Q).

En algunas realizaciones, el catalizador de la invención comprende además uno o más disolventes, diluyentes (descritos posteriormente) o una combinación de los mismos, como se describe en la presente memoria. En otras realizaciones, el catalizador de la invención comprende incluso adicionalmente un dispersante, por ejemplo, un elastómero, preferiblemente disuelto en el diluyente. En estas realizaciones, el catalizador de la invención preferiblemente comprende un catalizador homogéneo.

Los complejos metal-ligando de fórmula (I) se hacen catalíticamente activos poniéndolos en contacto con o combinándolos con un co-catalizador de activación o usando una técnica de activación tal como aquellas conocidas en la técnica para su uso con las reacciones de polimerización de olefinas de metal (por ejemplo, de metal del Grupo 4). La presente invención contempla reemplazar uno o más de los co-catalizadores de activación con la técnica de activación, aunque el uso de co-catalizadores de activación se prefiere. Los co-catalizadores de activación adecuados para su uso en la presente memoria incluyen alquil aluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (conocidos también como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos formadores de iones de no coordinación y no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación). Una técnica de activación adecuada es electrolisis másica (explicada con mayor detalle posteriormente en la presente memoria). Las combinaciones de uno o más de los co-catalizadores de activación anteriores y técnicas se contemplan también. El término "alquil aluminio" significa un dihidruro de monoalquil aluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquil aluminio o un haluro de dialquil aluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen por ejemplo en la Patente de Estados Unidos N.º (USPN) US 6.103.657. Son ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilalumnio e isobutilalumoxano.

Los co-catalizadores de activación de ácido de Lewis preferidos son compuestos de metal del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. Los compuestos de metal del Grupo 13 más preferidos son compuestos de tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro, aún más preferidos son compuestos de tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)aluminio o tri(aril C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos, aún más especialmente tris(fluoro-fenil sustituido)boranos, aún más especialmente tris(pentafluorofenil)borano.

Las combinaciones preferidas de co-catalizadores de activación de ácido de Lewis neutro incluyen mezclas que comprenden una combinación de tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aluminio y compuesto de tri(aril C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)boro halogenado, especialmente un tri(pentafluorofenil)borano. Se prefieren también combinaciones de tales mezclas de ácido de

Lewis neutras con un alumoxano polimérico u oligomérico y combinaciones de un ácido de Lewis neutro individual especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las razones preferidas de números de moles de (complejo metal-ligando):tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [por ejemplo, (complejo metal-ligando del Grupo 4): tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano) son de 1:1:1 a 1:10:30, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Se han dado a conocer previamente mco-catalizadores de activación y técnicas de activación con respecto a diferentes complejos metal-ligando en las siguientes Patentes USPN: US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.696.379; y US 7.163.907. Son ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados los que se describen en el documento US 5.296.433. Se describen ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuados para adición a catalizadores de polimerización en los documentos US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Los ejemplos de sales adecuadas de un agente de oxidación catiónico y un anión compatible que no es de coordinación como co-catalizadores de activación para la adición de catalizadores de polimerización se describen en el documento US 5.321.106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como co-catalizadores de activación para la adición de catalizadores de polimerización se describen en el documento US 5.350.723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como co-catalizadores de activación para la adición de catalizadores de polimerización se describen en el documento US 5.625.087. Los ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en el documento US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores se describen también en una parte de la USPN US 6.515.155 B1 comenzando en la columna 50, en la línea 39 y yendo hasta la columna 56 en la línea 55, incorporándose solo esa parte de la misma por referencia en la presente memoria.

En algunas realizaciones, se usan uno o más de los anteriores co-catalizadores de activación en combinación entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri(hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aluminio o tri(hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)borano o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

La razón del número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles de uno o más co-catalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1. Preferiblemente, la razón es al menos 1:5000, más preferiblemente al menos 1:1000 y 10:1 o menor, más preferiblemente 1:1 o menor. Cuando un alumoxano solo se usa como un co-catalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplean es de al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano como un co-catalizador de activación, preferiblemente el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean al número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, aún más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los co-catalizadores de activación restantes generalmente se emplean en cantidades aproximadamente molares iguales a las cantidades molares de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I).

En algunas realizaciones, el catalizador de la invención comprende además, o se prepara adicionalmente a partir de un soporte sólido en forma de partículas orgánicas o inorgánicas, en donde el catalizador de la invención está en contacto de soporte operativo con el soporte sólido en forma de partículas para dar un catalizador soportado sólido en forma de partículas de la invención. En estas realizaciones, el catalizador soportado en sólido en forma de partículas de la invención comprende un catalizador heterogéneo.

El soporte sólido en forma de partículas es cualquier material que sea capaz de soportar el catalizador de la invención y que permita que el catalizador soportado sólido en forma de partículas de la invención resultante catalice la polimerización de una olefina polimerizable. Son ejemplos de sólidos en forma de partículas sílice, gel de sílice, alúmina, arcillas, arcillas expandidas (aerogeles), aluminosilicatos, compuestos de trialkilaluminio, y materiales poliméricos orgánicos o inorgánicos, especialmente poliolefinas tal como, por ejemplo, un poli(tetrafluoroetileno). Más preferiblemente, el catalizador de la invención y el soporte sólido se emplean en el catalizador soportado en un sólido en forma de partículas de la invención en cantidades que proporcionan una razón de (peso del catalizador de la invención (basado en el metal M<sup>1</sup>)): peso del soporte sólido) de 1:10<sup>6</sup> a 1:10<sup>3</sup>, más preferiblemente de 1:10<sup>6</sup> a 1:10<sup>4</sup>.

En algunas realizaciones, los complejos metal-ligando de esta invención (es decir, los complejos metal-ligando de fórmula (I)) están soportados sobre un soporte sólido como se describe en la presente memoria y se usan en los procesos de polimerización de olefinas en una polimerización en fase suspensión o gas. Como una limitación práctica, la polimerización en suspensión preferiblemente tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto de polímero es sustancialmente insoluble (por ejemplo, se disuelven menos de 50 miligramos de producto de polímero en 1,0 mililitros de diluyente líquido a 25°C). Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos, cada uno con menos de 5 átomos de carbono. En algunas realizaciones, se usan uno o más hidrocarburos saturados, tales como etano, propano o butano, en todo o en parte como el diluyente. En otras realizaciones, un monómero de alfa-olefina o una mezcla de diferentes monómeros de alfa-olefina se usan en todo o en parte como el diluyente. Lo más preferiblemente, al menos una parte principal del diluyente comprende el monómero o monómeros de alfa-olefina a polimerizar. En algunas realizaciones, un dispersante, particularmente un elastómero, se disuelve en el diluyente, preferiblemente utilizando prácticas conocidas en la técnica.

En algunas realizaciones, se emplea polimerización en suspensión, disolución, suspensión espesa, fase gas, polvo

en estado sólido u otras condiciones de proceso. En otras realizaciones, se emplea un soporte sólido en forma de partículas como el catalizador soportado sobre un sólido en forma de partículas de la invención descrito anteriormente, preferiblemente cuando los catalizadores soportados sobre un sólido en forma de partículas de la invención se usan en un aspecto de la primera realización que comprende un proceso de polimerización en fase gas. En la mayoría de reacciones de polimerización de la primera realización, la razón de (moles de catalizador de la invención):(moles totales de compuestos polimerizables empleados) es de  $10^{-12}$ :1 a  $10^{-1}$ :1, más preferiblemente de  $10^{-9}$ :1 a  $10^{-5}$ :1.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención contempla un proceso de preparación de catalizadores de la invención, es decir, hacen que uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) sean catalíticamente activos. Los catalizadores de la invención pueden prepararse adaptando cualquier proceso pertinente conocido en la técnica y el proceso particular no es crítico para la presente invención. Preferiblemente, el catalizador de la invención se prepara poniendo en contacto el complejo metal-ligando de fórmula (I) a un co-catalizador de activación y un disolvente, preferiblemente un disolvente aprótico en condiciones suficientes para producir el catalizador de la invención. Preferiblemente, las condiciones suficientes para producir el catalizador de la invención incluyen aquellas descritas anteriormente para el proceso de la primera realización. Preferiblemente, el catalizador de la invención se prepara *in situ*. Más preferiblemente, el catalizador de la invención se prepara *in situ* y se usa en el proceso de la primera realización. En algunas realizaciones, el catalizador de la invención se prepara *in situ* en presencia de al menos una olefina polimerizable y el catalizador de la invención se pone en contacto inmediatamente de esta manera con al menos una olefina polimerizable en el proceso de la primera realización.

En algunas realizaciones, el catalizador de la invención se prepara como un catalizador homogéneo por adición de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) y uno o más co-catalizadores de activación a un disolvente o diluyente en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización de la primera realización.

En otras realizaciones, el catalizador de la invención es un catalizador soportado por un sólido que se prepara como un catalizador heterogéneo por adsorción, deposición o fijación químicamente de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) y opcionalmente uno o más co-catalizadores de activación sobre un soporte sólido en forma de partículas inorgánico u orgánico para dar el catalizador soportado sólido en forma de partículas de la invención descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, el complejo o complejos metal-ligando se añade (se añaden) al soporte sólido ya sea de forma posterior, simultánea o antes de la adición del co-catalizador o co-catalizadores de activación al soporte sólido. En una realización preferida, el catalizador heterogéneo de la invención se prepara haciendo reaccionar un soporte sólido inorgánico, preferiblemente un compuesto de tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aluminio con un co-catalizador de activación. Preferiblemente, el co-catalizador de activación es una sal de amonio de un hidroxiaril (tris(pentafluorofenil)borato, más preferiblemente una sal de amonio de cualquiera de un (4-hidroxi-3,5-di-*tert*-butilfenil)tris(pentafluorofenil)borato o (4-hidroxifenil)-tris(pentafluorofenil)borato. Preferiblemente, el co-catalizador de activación se deposita sobre el soporte sólido por co-precipitación, embebido, pulverización o una técnica similar, y posteriormente se retiran cualquier disolvente o diluyente preferiblemente.

Los catalizadores de la invención, estén soportados o no sobre un soporte sólido, preferiblemente se usan para polimerizar una olefina polimerizable o co-polimerizar dos o más olefinas polimerizables (es decir, monómeros de olefina), para preparar una poliolefina. Los términos "monómero de olefina" y "olefina polimerizable" son sinónimos y significan un monómero que contiene un doble o triple enlace carbono-carbono o un oligómero o poliolefina que contiene un doble o triple enlace carbono-carbono preparado a partir del mismo que independientemente tiene de 2 a 100.000 átomos de carbono, preferiblemente 50.000 átomos de carbono o menos, más preferiblemente 10.000 átomos de carbono o menos. Preferiblemente hay al menos un doble enlace carbono-carbono en la olefina polimerizable y más preferiblemente la olefina polimerizable es un monómero que contiene doble enlace carbono-carbono. De esta manera, las olefinas polimerizables incluyen unidades alfa-olefina macromoleculares de cadena larga que son remanentes poliméricos terminados en vinilo formados *in situ* durante las reacciones de polimerización en disolución continua. En algunos aspectos de la primera realización, tales unidades alfa-olefina macromoleculares de cadena larga se polimerizan fácilmente junto con etileno y otros monómeros de olefina de cadena corta para dar una poliolefina que tiene una ramificación de cadena larga.

La expresión "condiciones de polimerización de olefinas" significa parámetros de reacción tales como, por ejemplo, temperatura, presión, concentración de monómero(s) de olefina, disolvente(s), si los hubiera, y atmósfera de reacción suficiente para producir un rendimiento de al menos un 5 por ciento en moles de una poliolefina a partir de los mismos. En algunas realizaciones la polimerización de monómeros de olefina se consigue usando condiciones conocidas para reacciones de polimerización de olefinas de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn. A medida que ocurre el proceso de la primera realización en condiciones de polimerización de olefinas suficientes para polimerizar al menos alguno de al menos un monómero de olefina (es decir, olefina polimerizable) y producir una poliolefina a partir del mismo. El proceso puede realizarse a o con cualquiera temperatura, presión u otra condición (por ejemplo, disolvente, atmósfera, y cantidades relativas de ingredientes) a los que ocurre la reacción de polimerización. Preferiblemente, las condiciones de polimerización de olefinas comprenden una temperatura de aproximadamente -100°C a aproximadamente 300°C, más preferiblemente al menos aproximadamente 0°C, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 20°C, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 50°C; y más preferiblemente aproximadamente 250°C o menos, aún más preferiblemente aproximadamente 200°C o menos, aún más preferiblemente aproximadamente 150°C o menos. En algunas realizaciones, la temperatura es al menos 30°C,

y más preferiblemente al menos 40°C. Una de las ventajas de los catalizadores de la invención es que funcionan bien a altas temperaturas de polimerización (por ejemplo, mayores que 130°C). En algunas realizaciones la temperatura es al menos 100°C. En algunas realizaciones, la temperatura es al menos 120°C. En algunas realizaciones, la temperatura es al menos 130°C. En algunas realizaciones, la temperatura es al menos 150°C. En algunas realizaciones, la temperatura es 200°C o menor. En algunas realizaciones, la temperatura es 180°C o menor. En algunas realizaciones, la temperatura es 160°C o menor. Una temperatura conveniente es de aproximadamente 120°C a aproximadamente 190°C (por ejemplo, 135°C). En algunas realizaciones las condiciones de polimerización de olefinas comprenden una presión de aproximadamente 0,5 atmósferas (50 kilopascales (kPa)) a 10.000 atmósferas (1.010.000 kPa), más preferiblemente al menos aproximadamente 1 atmósfera (101 kPa), aún más preferiblemente al menos aproximadamente 10 atmósferas (1010 kPa); y más preferiblemente aproximadamente 1000 atmósferas (101.000 kPa) o menos, aún más preferiblemente aproximadamente 500 atmósferas (50.500 kPa) o menos; preferiblemente en una atmósfera sustancialmente inerte (por ejemplo, una atmósfera seca (es decir, sustancialmente exenta de agua) que consiste esencialmente en gas nitrógeno, un gas noble (por ejemplo, gas argón y gas helio), o una mezcla de dos o más de los mismos); mezclando (por ejemplo, agitando, removiendo o batiendo) durante un tiempo suficiente para producir la poliolefina (por ejemplo, según se determina por evaluación de una alícuota de una mezcla de reacción).

En algunas realizaciones, el proceso de la primera realización emplea uno o más de los catalizadores de la invención y al menos un catalizador de polimerización homogéneo o heterogéneo adicional, que puede ser el mismo o diferente que el catalizador de la invención o que puede ser un catalizador de polimerización de olefina de la técnica anterior tal como al que se ha hecho referencia anteriormente, ya sea en el mismo reactor o en reactores diferentes, preferiblemente conectados en serie o en paralelo, para preparar combinaciones de polímero que tienen propiedades deseables. Una descripción general de tal proceso se describe en la Solicitud de Patente Internacional PCT con Número de Publicación WO 94/00500.

En algunas realizaciones, el proceso de polimerización de la primera realización se lleva a cabo como un proceso de polimerización discontinuo o continuo. Se prefiere un proceso continuo, proceso continuo en el que, por ejemplo, el catalizador de la invención, etileno, un co-monómero de olefina distinto de etileno y opcionalmente un disolvente, diluyente, dispersante, o combinación de los mismos se suministran esencialmente de forma continua a la zona de reacción y el producto de poliolefina resultante se retira continuamente del mismo.

Preferiblemente, tales productos de poliolefina se producen en un proceso en disolución, más preferiblemente un proceso en disolución continua. Sin limitar de ninguna manera el alcance de la invención, un medio ilustrativo para llevar a cabo tal proceso de polimerización esencialmente continuo es como sigue. En un reactor de tipo tanque agitado, los monómeros de olefina polimerizada se introducen de forma continua, junto con disolvente y un agente de transferencia de cadena opcional tal como, por ejemplo, una corriente de hidrógeno introducida al reactor. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros, junto con cualquier disolvente o diluyente adicional y polímero disuelto. En otras realizaciones, se añade también una pequeña cantidad de un dieno inductor de ramificación "H" tal como norbornadieno, 1,7-octadieno o 1,9-decadieno. El complejo metal-ligando de fórmula (I) y un co-catalizador de activación se introducen continuamente en la fase líquida del reactor. En algunas realizaciones, la temperatura y presión del reactor se controlan, por ejemplo, ajustando la razón disolvente/monómero, ajustando las tasas de adición, enfriando o calentamiento la fase líquida del reactor (por ejemplo, usando serpentines, camisas o ambos) o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la velocidad de polimerización se controla ajustando la velocidad de adición del catalizador de la invención. En algunas realizaciones, el contenido de etileno de un producto de polímero del mismo se varía ajustando la razón de etileno a comonómero de olefina en el reactor, razón que se controla preferiblemente manipulando las velocidades de alimentación respectivas de los monómeros al reactor. En algunas realizaciones, el peso molecular del producto de polímero se controla ajustando la temperatura, ajustando la concentración de monómero o con el agente de transferencia de cadena mencionado anteriormente. En algunas realizaciones, el efluente del reactor está en contacto con un agente de inactivación de catalizador, tal como agua. Una disolución de producto de poliolefina resultante se calienta opcionalmente, y la poliolefina se recupera por desvolatilización, por ejemplo evaporación instantánea de los volátiles tales como monómeros gaseosos, disolvente residual y diluyentes a presión reducida. En algunas realizaciones, se realiza una desvolatilización adicional en el equipo tal como una extrusora de desvolatilización. En un proceso continuo, el tiempo de residencia medio del catalizador de la invención y el producto de poliolefina en el reactor preferiblemente es de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 8 horas, y más preferiblemente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 6 horas.

Generalmente los copolímeros de etileno/alfa-olefina tienen densidades de 0,85 gramos por mililitro (g/ml) a 0,96 g/ml. En algunas realizaciones, una razón de comonómero a monómero de moles de comonómero de alfa-olefina a moles de monómero de etileno usada en la polimerización se varía para ajustar la densidad del copolímero de etileno/alfa-olefina resultante. Cuando se producen copolímeros de etileno/alfa-olefina con un intervalo de densidad preferido de 0,91 g/ml a 0,93 g/ml, preferiblemente la razón de comonómero a monómero es menor que 0,2, más preferiblemente menor que 0,05, aún más preferiblemente menor que 0,02, y aún más preferiblemente menor que 0,01. En algunas realizaciones, el uso de gas hidrógeno se ha encontrado que controla eficazmente el peso molecular del copolímero de etileno/alfa-olefina resultante. En algunas realizaciones, la razón de moles de gas hidrógeno a moles de monómero es menor que aproximadamente 0,5, preferiblemente menor que 0,2, más preferiblemente menor que 0,05, aún más preferiblemente menor que 0,02 y todavía más preferiblemente menor que 0,01.

Preferiblemente, cada monómero de olefina (es decir, olefina polimerizable) es independientemente etileno; una alfa-olefina lineal o ramificada de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono tal como, por ejemplo, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno,  $\alpha$ -olefinas macromoleculares de cadena larga y mezclas de los mismos; un dieno acíclico tal como, por ejemplo, 1,4-butadieno, 1,4-hexadieno y 1,7-octadieno; una olefina cíclica tal como, por ejemplo, ciclobuteno, ciclopenteno, norborneno y derivados de norborneno que están sustituidos en las posiciones 5 y 6 con grupos hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ); un hidrocarburo de dieno cíclico de aproximadamente 4 a aproximadamente 40 átomos de carbono tal como, por ejemplo, un ciclohexadieno, etiliden-norborneno y norbornadieno; una olefina sustituida en el anillo aromático de 8 a 20 átomos de carbono (por ejemplo estireno, estirenos sustituidos con alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) y 4-fenilbuteno); un monómero de vinilo que es, por ejemplo, 4-vinilciclohexeno, divinilbenceno y mezclas de los mismos con etileno, un acrilonitrilo, éster de ácido maleico, acetato de vinilo, éster de acrilato, éster de metacrilato o viniltrialquil silano; y mezclas de los mismos tales como mezclas de etileno y estireno, mezclas de etileno, propileno y estireno; mezclas de etileno, estireno o propileno y 1,4-hexadieno o un dieno no conjugado, especialmente etilideno-norborneno.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención contempla un proceso de preparación del complejo metal-ligando de fórmula (I). Los complejos metal-ligando de fórmula (I) pueden prepararse adaptando cualquier proceso pertinente conocido en la técnica y el proceso particular no es crítico para la presente invención. El complejo metal-ligando de fórmula (I) puede existir como un cristal aislado, opcionalmente en forma sustancialmente pura (es decir, mayor que 90%), o como una mezcla con uno o más complejos metal-ligando distintos de fórmula (I); en forma de un aducto solvatado, opcionalmente un disolvente, especialmente un líquido orgánico, preferiblemente un disolvente aprótico; en forma de un dímero; o en forma de un derivado quelado de los mismos, en donde el derivado quelado comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) y un agente quelante. Preferiblemente, el agente quelante es una base de Lewis orgánica (por ejemplo, un disolvente orgánico aprótico tal como tetrahidrofurano (THF) o una base de amina aprótica tal como trietilamina).

En algunas realizaciones, se emplea también un agente reductor (ya sea en una síntesis del complejo metal-ligando de fórmula (I) o la preparación del catalizador de la invención a partir del mismo) tal como para producir un estado de oxidación inferior (por ejemplo, +2) de los complejos metal-ligando de fórmula (I) a partir de formas en estado de oxidación más alta (por ejemplo, +4) de los complejos metal-ligando de fórmula (I). Como se usa en la presente memoria, la expresión "agente reductor" significa una sustancia o compuesto que contiene metal, reductor orgánico o técnica (por ejemplo, electrolisis) que, en condiciones reductoras, provoca que el metal,  $M^1$ , se reduzca de un estado de oxidación más alto a uno más bajo (por ejemplo de un estado de oxidación formal +6 a un estado de oxidación formal +4). Son ejemplos de agentes reductores adecuados metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio y zinc, y aleaciones de metales alcalinos o metales alcalinotérreos tales como una amalgama sodio/mercurio y aleación sodio/potasio. Son ejemplos de otros agentes reductores adecuados naftalenuro sódico, grafito potásico, alquilos de litio, alcadienilos de litio o potasio y reactivos de Grignard (por ejemplo, haluros de alquil magnesio). Los agentes reductores más preferidos son los metales alcalinos o metales alcalinotérreos, especialmente metal litio y magnesio. Las técnicas adecuadas que pueden adaptar un experto habitual para preparar los complejos metal-ligando de la presente invención son conocidas y preferiblemente se derivan de técnicas dadas a conocer, por ejemplo, en los documentos US 5.866.704; US 5.959.047; y US 6.268.444.

Una vez preparado, preferiblemente el complejo metal-ligando de fórmula (I) se recoge en una forma aislada, que significa que está sustancialmente exento de disolvente, por ejemplo, contiene un 10 por ciento en peso o menos de cualquier disolvente usado en una preparación del mismo y siendo el complejo metal-ligando de fórmula (I) al menos el 70% en peso de la forma aislada. Aún más preferiblemente, el complejo metal-ligando de fórmula (I) se recoge y purifica en una forma aislada y purificada (es decir, el complejo metal-ligando de fórmula (I) estando sustancialmente exento de disolvente y comprendiendo al menos un 80% en peso, más preferiblemente al menos un 90% en peso de la forma purificada. Como se usa en la presente memoria, el porcentaje en peso está basado en el peso total de una forma o mezcla. Preferiblemente, el porcentaje en peso del complejo metal-ligando de fórmula (I) en tales mezclas se determina usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono  $^{13}C$  o de protones (RMN  $^{13}C$  o  $^1H$ , respectivamente).

Las síntesis de alguno de los ligandos (por ejemplo, un compuesto formado retirando M y X de la fórmula (I)) empleada para preparar los complejos metal-ligando de fórmula (I) puede utilizar materiales de partida, intermedios o productos de reacción que contienen más de un grupo funcional reactivo. Durante las reacciones químicas, un grupo funcional reactivo puede protegerse de reacciones secundarias no deseadas mediante un grupo protector que hace al grupo funcional reactivo sustancialmente inerte para las condiciones de reacción empleadas. Un grupo protector se introduce selectivamente en un material de partida o intermedio antes de llevar a cabo la etapa de reacción para la que es necesario el grupo protector. Una vez que el grupo de protector ya no es necesario, el grupo protector puede retirarse. Está dentro de las habilidades habituales en la técnica introducir grupos protectores durante una síntesis y después retirarlos posteriormente. Se conocen procedimientos para introducir y retirar grupos protectores, por ejemplo en Protective Groups in Organic Synthesis, 3ª ed., Greene T. W. y Wuts P.G., Wiley-Interscience, Nueva York, 1999. Los siguientes restos son ejemplos de grupos protectores que pueden utilizarse para proteger amino, hidroxilo, u otros grupos funcionales: grupos acil carboxílico tal como, por ejemplo, formilo, acetilo y trifluoroacetilo; grupos alcoxicarbonilo tales como, por ejemplo, etoxicarbonilo, *tert*-butoxicarbonilo (BOC),  $\beta,\beta,\beta$ -tricloroetoxicarbonilo (TCEC) y  $\beta$ -yodoetoxicarbonilo; grupos aralquiloxicarbonilo tales como, por ejemplo, benciloxicarbonilo (CBZ), para-metoxibenciloxicarbonilo y 9-fluorenilmetiloxicarbonilo (FMOC); grupos trialquilsililo tal

como, por ejemplo, trimetilsililo (TMS) y *terc*-butildimetilsililo (TBDMS); y otros grupos tales como, por ejemplo, trifenilmetilo (trilito), tetrahidropirano, viniloxycarbonilo, orto-nitrofenilsulfenilo, difenilfosfinilo, para-toluenosulfonilo (Ts), mesilo, trifluorometanosulfonilo, metoximetilo (MOM) y bencilo. Ejemplos de procedimientos para retirar grupos protectores incluyen hidrogenolisis de grupos CBZ usando, por ejemplo, gas hidrógeno a aproximadamente 3,4 atmósferas en presencia de un catalizador de hidrogenación tal como paladio al 10% sobre carbono, acidólisis de grupos BOC o MOM usando, por ejemplo, cloruro de hidrógeno en diclorometano o ácido trifluoroacético (TFA) en diclorometano, reacción de grupos sililo con iones fluoruro y escisión reductora de grupos TCEC con metal zinc.

La invención contempla la preparación del complejo metal-ligando de fórmula (I) y ligandos de fórmula (Q) por cualquier método adecuado. El método de preparación no es crítico. Un proceso preferido para preparar el complejo metal-ligando de fórmula (I) emplea el ligando de fórmula (Q). El ligando de fórmula (Q) puede prepararse a su vez por uno cualquiera de un número de métodos convencionales y partiendo de materiales fácilmente sintetizables por un experto habitual en la materia, preferiblemente, partiendo de materiales de partida disponibles en el mercado. Algunos métodos preferidos se describen a continuación. Preferiblemente, el método emplea un enfoque de síntesis convergente que implica acoplar juntos dos intermedios primarios. Se describen procedimientos ilustrativos preferidos a continuación y se muestran en las Figs. 1 a 4.

En el Esquema 1 en la Fig. 1 se muestra un procedimiento ilustrativo para preparar un primer intermedio primario de fórmula útil en la síntesis convergente. En el Esquema 1, el primer intermedio primario es de fórmula (a2), que preferiblemente está disponible a partir de una fuente comercial. La preparación del primer intermedio primario de fórmula (a2) puede conseguirse convirtiendo el material de partida (a1) que tiene un resto penúltimo T al intermedio primario de fórmula (a2) por medios convencionales. Preferiblemente T es, por ejemplo, nitro, azido o hidrazido, todos convertidos por reducción; hidroxilo, acetato, triflato, fluoro, bromo o yodo, todos convertidos mediante una reacción de sustitución (catalizada o no catalizada); ftalimido, imino, isocianuro o carboxamido, todos convertidos mediante una hidrólisis; o aminocarbonilo (convertido mediante una redistribución de Hofmann). Preferiblemente el material de partida (a1) está disponible en el mercado. Alternativamente en el Esquema 1, la preparación del primer intermedio primario de fórmula (a2) puede conseguirse convirtiendo el material de partida (a3) o (a4) que tiene un resto R<sup>7a</sup> al intermedio primario de fórmula (a2) por medios convencionales. Preferiblemente, R<sup>7a</sup> es, por ejemplo, un alquilo, cicloalquilo o fenilo que experimenta una reacción para formar un derivado del mismo que es R<sup>7</sup>. Son ejemplos de tales reacciones alquilación, halogenación, reducción, oxidación y sustitución. Puede ser conveniente llevar a cabo la conversión de R<sup>7a</sup> a R<sup>7</sup> con un grupo -NH<sub>2</sub> protegido como NPG como se muestra con (a4). Preferiblemente, NPG es, por ejemplo, ftalimido, dibencilamino, *terc*-butoxicarbonilo (es decir, un BOC); benciloxycarbonilo (es decir, un CBZ), o fluorenilmetoxicarbonilo (es decir, FMOC). Las reacciones descritas en el Esquema 1 preferiblemente se llevan a cabo en una atmósfera sustancialmente de gas inerte en un disolvente aprótico anhidro tal como, por ejemplo, dietil éter, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, dimetil éter de dietilenglicol o una combinación de los mismos y a una temperatura en un intervalo de aproximadamente -78°C a aproximadamente 200°C. La preparación del primer intermedio (a2) puede llevarse a cabo también en disolventes orgánicos polares tales como, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, etanol, una mezcla de los mismos y mezclas que contienen agua de los mismos. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

En el Esquema 2 en la Fig. 2 se muestra un procedimiento ilustrativo para preparar un segundo intermedio primario útil en la síntesis convergente. En el Esquema 2, el segundo intermedio primario es de fórmula (b2), que preferiblemente está disponible a partir de una fuente comercial. La preparación del segundo intermedio primario de fórmula (b2) puede conseguirse haciendo reaccionar un material de partida (b1) con una fuente LG-Y de un grupo saliente LG para dar la quinolina funcionalizada (b2), en donde LG es, por ejemplo, Br o I. La fuente del grupo saliente LG-Y puede ser, por ejemplo, Br<sub>2</sub>, N-bromosuccinimida (NBS) o I<sub>2</sub>. Dependiendo del R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> particular empleado en el Esquema 2, el material de partida (b1) está disponible de suministradores comerciales o a un experto en la materia lo puede preparar fácilmente. Alternativamente en el Esquema 2, la preparación del segundo intermedio primario de fórmula (b2) puede conseguirse convirtiendo el material de partida (b3) que tiene al menos un resto penúltimo (R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>5a</sup> o R<sup>6a</sup>) y siendo el resto R<sup>1</sup> o R<sup>6</sup> como se ha definido para la fórmula (I). Preferiblemente, el resto penúltimo es, por ejemplo, un átomo de hidrógeno o halógeno que se reemplaza por un sustituyente o un alquilo, cicloalquilo o fenilo que experimenta una reacción para formar un derivado del mismo. Son ejemplos de tales reacciones alquilación, halogenación, reducción, oxidación y sustitución. Aunque no se indica en el Esquema 2, la preparación del segundo intermedio primario de fórmula (b2) puede conseguirse convirtiendo también el material de partida (b1) que tiene al menos un resto penúltimo (R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>5a</sup> o R<sup>6a</sup>; no indicado) y siendo el resto de R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> como se ha definido para la fórmula (I) antes o después de la introducción mencionada anteriormente del LG. Alternativamente en el Esquema 2, puede hacerse reaccionar una anilina (b4) con un compuesto (b5) que contiene carbonilo insaturado que es un aldehído insaturado (R<sup>3</sup> es h) o cetona (R<sup>3</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)) en condiciones de cicloadición (por ejemplo, en presencia de un ácido de Lewis tal como cloruro de zinc anhidro) para dar el segundo intermedio primario de fórmula (b2). Aunque no se muestra en el Esquema 2, es otra ruta alternativa más el empleo de un análogo saturado en lugar del compuesto (b5) que contiene carbonilo insaturado (es decir, en donde el grupo -CH(R<sup>2</sup>)=CHR<sup>1</sup> en (b5) se ha reemplazado en el Esquema 2 con -CH<sub>2</sub>(R<sup>2</sup>)-CH<sub>2</sub>R<sup>1</sup>) y, después de la reacción de cicloadición, convencionalmente oxidando el intermedio 3,4-dihidroquinolina resultante (no mostrado) para dar el segundo intermedio primario de fórmula (b2). Las reacciones descritas en el Esquema 2 preferiblemente se llevan a cabo en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro tal como, por ejemplo, éter dietílico, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, dimetil éter de

dietilenglicol o una combinación de los mismos y a una temperatura en un intervalo de aproximadamente -78°C a aproximadamente 200°C. La preparación del segundo intermedio primario (b2) puede llevarse a cabo también en disolventes orgánicos polares tales como, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, etanol, o una mezcla de los mismos y mezclas que contienen agua de los mismos. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

En el Esquema 3 en la Fig. 3 se muestra un procedimiento ilustrativo para preparar el ligando de fórmula (Q) a partir de primer y segundo intermedios primarios. En el Esquema 3, la preparación del ligando de fórmula (Q) comprende acoplar el primer intermedio primario (a2) (preparado como se muestra en el Esquema 1) con el segundo intermedio primario (b2) (preparado como se muestra en el Esquema 2) para dar un ligando de fórmula (Q). Las reacciones descritas en el Esquema 3 se llevan a cabo preferiblemente en condiciones de acoplamiento tal como en presencia de un catalizador (por ejemplo, un catalizador de paladio como se describe posteriormente) en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro, tal como, por ejemplo, dimetilformamida, éter dietílico, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, dimetil éter de dietilenglicol, o una combinación de los mismos a una temperatura en el intervalo de aproximadamente -78°C a aproximadamente 200°C. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica. Un ejemplo de tales condiciones de acoplamiento son las denominadas condiciones de Buchwald/Hartwig tal como cantidades catalíticas de acetato de paladio(II) y 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo (BINAP), que se premezclan; *tert*-butóxido potásico y dimetilformamida (DMF); microondas en atmósfera de gas argón a 130°C a 180°C durante 4 minutos. Otro ejemplo es un 2 por ciento en moles (% en moles) de tris(dibencilideno acetona)dipaladio(0) (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) y 6% en moles de (-)-(R)-N,N-dimetil-1-[(S)-2-(difenilfosfino)ferrocenil]-etilamina [(R,S)-PPFA], que se premezclan; *tert*-butóxido sódico y tolueno; microondas en atmósfera de gas argón a 120°C durante 10 minutos.

En el Esquema 4 en la Fig. 4 se muestra un procedimiento ilustrativo para preparar el complejo metal-ligando de fórmula (I) a partir del ligando de fórmula (Q). En el Esquema 4, la preparación del complejo metal-ligando de fórmula (I) implica hacer reaccionar el ligando de fórmula (Q) (preparado como se muestra en el Esquema 3) con una fuente o fuentes de M y X como se muestra, por ejemplo, en las Opciones A a D. En la opción A, el compuesto de fórmula (Q) se desprotona con una base no nucleófila para dar un anión amida *in situ* (no mostrado), que después se deja reaccionar con un haluro metálico tal como, por ejemplo, M(Cl)<sub>n+1</sub>, en donde M es como se ha definido anteriormente, seguido por la reacción del complejo metal-ligando resultante con un compuesto organometálico tal como, por ejemplo, un organolitio (X-Li) o reactivo de Grignard (X-MgBr) (u organosodio (X-Na) u organopotasio (X-K)), en donde X es como se ha definido anteriormente para dar el compuesto de fórmula (I). Alternativamente en la opción B, el compuesto de fórmula (Q) reacciona con un compuesto metal-amido tal como, por ejemplo, M(NR<sup>K</sup>R<sup>L</sup>)<sub>n+1</sub>, en donde R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> son como se han definido anteriormente para la fórmula (I) para dar un intermedio *in situ* (no mostrado), que después reacciona con el compuesto organometálico X-Li o X-MgBr (por ejemplo, organolitio o reactivo de Grignard) para dar el compuesto de fórmula (I). En otra opción C más, el compuesto de fórmula (Q) reacciona con un compuesto organometálico M(X)<sub>n+1</sub> (o M(Cl)<sub>n+2</sub>) para dar el compuesto de fórmula (I). En otra opción D alternativa más, el compuesto de fórmula (Q) reacciona con el haluro metálico tal como M(Cl)<sub>n+1</sub> (o M(Cl)<sub>n+2</sub>), seguido de reacción del complejo metal-ligando resultante con 3 equivalentes molares de un compuesto organometálico X-Li o X-MgBr tal como, por ejemplo, bromuro de metil litio o metil magnesio para dar el compuesto de fórmula (I). Las reacciones descritas en el Esquema 4 preferiblemente se llevan a cabo en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro tal como, por ejemplo, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, dimetil éter de dietilenglicol, o una combinación de los mismos y a una temperatura en un intervalo de aproximadamente -78°C a aproximadamente 200°C. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

La invención contempla procedimientos para preparar el complejo metal-ligando de fórmula (I) y ligandos de fórmula (Q) distintos de los procedimientos descritos anteriormente ilustrados en las Figs. 1 a 4. Tales otros procedimientos serán fácilmente conocidos para un experto habitual en la materia. Se dan ejemplos no limitantes específicos de los procedimientos descritos anteriormente ilustrados en las Figs. 1 a 4 más adelante en la sección de Preparaciones y Ejemplos.

### Materiales y métodos

Procedimiento general de copolimerización de etileno/1-octeno

Hacer pasar todas las alimentaciones a través de columnas de purificación de alúmina y catalizador Q-5™ (disponible en Englehardt Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor.

Cargar un reactor tipo autoclave agitado de un galón (3,79 l) con disolvente de alcanos mixtos (ISOPAR® E (Exxon Mobil Corporation, Irving, Texas, EE.UU.); aproximadamente 1,35 kg) y 1-octeno (250 g). Calentar el reactor cargado a una temperatura de reacción de polimerización (por ejemplo, 120°C o 135°C), y cargar el reactor calentado con gas hidrógeno (20,1 mmol) seguido de aproximadamente 125 g o 145 g, según sea el caso, de etileno (después de haberlo hecho pasar a través de las columnas de purificación) para obtener una presión total en el reactor de aproximadamente 425 libras por pulgada cuadrada calibrada (psig) (2,95 megapascales (MPa)). Preparar una composición de catalizador en una caja seca en atmósfera inerte (por ejemplo, de gas nitrógeno o argón) mezclando entre sí una cantidad conocida en moles de un precatalizador (por ejemplo, el complejo metal-ligando de fórmula (I)

con un co-catalizador de activación. El co-catalizador de activación comprende una mezcla de 1,2 equivalentes molares de una mezcla de sales de metildi(alquil ( $C_{14}$ - $C_{18}$ )amonio) de tetrakis(pentafluorofenil)borato, abreviado en la presente memoria como MDATPB), preparado por reacción de una trialkilamina de cadena larga (ARMEEN™ M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HCl y  $Li[B(C_6F_5)_4]$ , sustancialmente como se describe en el documento USP 5.919.9883, Ej. 2, y 50 equivalentes molares de metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO-3A) con un disolvente de alcanos mixtos adicional para dar un volumen total de aproximadamente 17 ml, estando basados los equivalentes molares en los moles del precatalizador. Inyectar después la mezcla de catalizador activado resultante en el reactor durante aproximadamente 4 minutos mediante un sistema de bomba. Mantener la temperatura de la reacción de polimerización y la presión en el reactor constante alimentando etileno al mismo durante la polimerización y enfriando el reactor según sea necesario para dar el polímero producto (por ejemplo, copolímero de poli(etileno 1-octeno)). Después de 10 minutos, cortar la alimentación de etileno y transferir la disolución resultante a un recipiente de resina purgado con nitrógeno. Añadir una disolución de tolueno como aditivo que contiene una razón 2:1 en peso de un estabilizador de fósforo (IRGAFOS™ 168 de Ciba Geigy Corporation) y antioxidante fenólico (IRGANOX™ 1010 de Ciba Geigy Corporation) para dar un contenido total de aditivo de aproximadamente 0,1% en el polímero producto. Secar minuciosamente el polímero producto en un horno de vacío.

Entre las pasadas de polimerización se realiza un ciclo de lavado en el que se añaden 850 g de alcanos mixtos al reactor y el reactor se calienta a 150°C. El reactor se vacía después del disolvente calentado inmediatamente antes de comenzar un nuevo ensayo de polimerización.

#### Consideraciones generales

Todos los disolventes se obtienen a partir de fuentes comerciales (es decir, Aldrich Chemical Company (Aldrich)) y se secan por paso a través de columnas de alúmina, tamices moleculares o ambos (se usan disolventes no secados para la cromatografía en columna). Tolueno, hexanos, benceno- $d_6$  ( $C_6D_6$ ), y tolueno- $d_8$  se secan y se desgasifican de acuerdo con procedimientos conocidos. Se registran los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) en un espectrómetro de RMN Bruker Avance-400. Los desplazamientos químicos en partes por millón ( $\delta$ ) se presentan frente a tetrametilsilano y se referencian con respecto a protones residuales en un disolvente deuterado. El pico de RMN y las asignaciones de constante de acoplamiento se proporcionan por conveniencia y no son limitantes. Algunos de los átomos en las estructuras de las Preparaciones y Ejemplos se enumeran por facilidad de referencia. Todos los complejos metal-ligando se sintetizan y almacenan en una caja de manipulación con guantes sustancialmente inerte de Vacuum Atmospheres en una atmósfera de nitrógeno seco o usando técnicas convencionales de Schlenk y línea de vacío. Los grupos finales se analizan mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1H$ ) usando el instrumento de RMN Bruker Avance-400 y tetracloroetano deuterado. Se adquiere 8-bromoquinolina en ArkPharm Inc. Se adquiere 2,4-dimetil-8-bromoquinolina en Princeton BioMolecular Research. Las anilinas sustituidas se adquieren en Aldrich.

Se emplean técnicas especiales para mejorar la razón señal a ruido para la espectroscopia RMN  $^1H$  y  $^{13}C$ , respectivamente.

#### Preparación de Muestras por RMN $^{13}C$ y método (RMN $^{13}C$ para contenido de comonomero)

Añadir aproximadamente 2,7 gramos (g) de una mezcla 50/50 volumen/volumen de tetracloroetano- $d_2$ /ortodichlorobenceno que contenía 0,025 molar (M) de tris(acetilacetato) de cromo(III) ( $Cr(AcAc)_3$ ) a una muestra de 0,1 g del polímero a analizar en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 milímetros (mm). Disolver la muestra y homogeneizarla calentando el tubo y sus contenidos a 150°C usando un bloque calefactor y una pistola térmica. Inspeccionar visualmente cada muestra para asegurar la homogeneidad.

#### Parámetros de Adquisición de Datos ( $^{13}C$ ).

Adquirir los datos de RMN usando un retraso de repetición de pulso de 6 segundos, ángulos de inversión de 90 grados y un desacoplamiento con puerta inversa con una temperatura de muestra de 120°C. Realizar todas las mediciones en muestras no centrifugadas en modo bloqueado. Permitir que las muestras se equilibren térmicamente durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de RMN  $^{13}C$  se referencian internamente a la triada EEE a 30,0 ppm. El análisis de datos para el contenido de comonomero se lleva a cabo usando el siguiente método:

El contenido de comonomero se determina usando las asignaciones de la referencia 1 y los espectros de RMN  $^{13}C$  integrados para resolver la ecuación vectorial  $s=fM$  donde  $M$  es una matriz de asignación,  $s$  es una representación de fila de vector del espectro y  $f$  es un vector de composición de la fracción molar. Se considera que los elementos de  $f$  son triadas de E y O con todas las permutaciones de E y O. La matriz de asignación  $M$  se aísla con una fila para cada triada en  $f$  y una columna para cada una de las señales de RMN integradas. Los elementos de la matriz son valores integrales determinados por referencia a las asignaciones en la referencia 1. La ecuación se resuelve por variación de los elementos de  $f$  según sea necesario para minimizar la función de error entre  $s$  y los datos de  $^{13}C$  integrados para cada muestra.

La referencia 1 es XiaoHua Qiu, Zhe Zhou, Gian Gobbi y Oscar D. Redwine, *Error Analysis for NMR Polymer Microstructure Measurement without Calibration Standards*, Anal. Chem., 2009; 81 (20): 8585-8589.

Preparación de muestras y método RMN <sup>1</sup>H.

Añadir 3,26 g de disolución madre a 50 miligramos (mg) de una muestra de polímero en un tubo de RMN de 10 mm. La disolución madre es una mezcla de tetracloroetano-d<sub>2</sub> (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con Cr<sup>3+</sup> 0,001 M. La disolución en los tubos se purga con N<sub>2</sub> durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno y reducir la oxidación. El tubo de muestra se deja a temperatura ambiente durante una noche para hinchar la muestra de polímero y después la muestra se disuelve con ayuda de un mezclador de vórtice y un bloque térmico a 110°C.

Ejecutar la RMN <sup>1</sup>H con una criosonda de 10 mm a 120°C. Se realizan dos experimentos para conseguir los experimentos de insaturación, control y doble presaturación. El control se ejecuta con un pulso de ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D<sub>1</sub> 14 s. El experimento de doble presaturación se ejecuta con una secuencia de pulso modificada usando los parámetros TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D<sub>13</sub> 13 s.

Para calcular el % en moles de grupos vinilo, se usa la señal de <sup>1</sup>H residual de TCE ajusta a 100, la integral de 3 ppm a -0,5 ppm como la señal de todo el polímero en el experimento de control. La señal de <sup>1</sup>H residual de TCE se ajusta a 100 y se obtienen las integrales correspondientes para las insaturaciones (vinileno, insaturación trisustituida, insaturaciones vinilo y vinilideno) en el experimento de doble presaturación. Las integrales para las insaturaciones de vinilo se usan para calcular el % en moles de grupos vinilo, expresado como grupos vinilo por 1000 átomos de carbono. Determinar la incorporación porcentual de 1-octeno y densidad de polímero por Espectroscopía de Infrarrojos (IR).

Depositar 140 microlitros (μl) de cada disolución de polímero sobre una oblea de sílice, calentar a 140°C hasta que se evapora el 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y analizar usando un Nicolet Nexus 670 FT-IR con un software versión 7.1 equipado con un toma muestras automático AutoPro.

Cromatografía de permeación en gel (GPC).

A menos que se indique otra cosa, determinar los pesos moleculares promedio en número y ponderal ( $M_n$  y  $M_w$ , respectivamente) de los polímeros que se determinan por GPC. Usar un sistema cromatográfico que es un Polymer Laboratories Modelo PL-210 o un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Hacer funcionar la columna y los compartimentos del carrusel del sistema cromatográfico a 140°C. Usar tres columnas de Polymer Laboratories de 10 micrómetros Mezcla-B con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Preparar muestras a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 partes por millón (ppm) de hidroxitolueno butilado (BHT). Preparar muestras por agitación de las mismas ligeramente durante 2 horas a 160°C. Usar un volumen de inyección de 100 μl y un caudal de 1,0 ml/minuto. Calibrar la columna de GPC equipada con patrones de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular (MWD) adquiridos en Polymer Laboratories. Convertir los pesos moleculares pico del patrón de poliestireno a pesos moleculares de poliestireno usando:

$$M_{polietileno} = A(M_{poliestireno})^B \quad (1)$$

en donde  $M_{polietileno}$  es el peso molecular del polietileno,  $M_{poliestireno}$  es el peso molecular del poliestireno,  $A$  tiene un valor de 0,4316 y  $B$  es igual a 1,0. Realizar cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando el software Viscotek TriSEC versión 3.0.

Densidad.

Determinar las densidades del polímero por desplazamiento de líquido (principio de Arquímedes) usando 2-propanol como disolvente de acuerdo con ASTM D792 Método B.

Calorimetría diferencial de barrido.

Determinar las temperaturas de fusión y cristalización y el calor de fusión por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC; DSC 2910, TA Instruments, Inc.). En primer lugar calentar las muestras de temperatura ambiente a 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Después de mantener a esta temperatura durante 2 a 4 minutos, enfriar las muestras a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C por minuto; mantener la muestra a la temperatura fría durante 2 a 4 minutos y después calentar la muestra a 160°C.

Obtener los valores de la temperatura de fusión ( $T_f$ ) a partir de la curva de calentamiento de DSC. Obtener los valores de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) a partir de la curva de enfriamiento de DSC.

Obtener una anchura en grados centígrados que corresponde a toda la anchura de la mitad de la altura máxima del pico ( $W_{1/2(DSC)}$ ) correspondiente a la transición de cristalización (es decir,  $T_c$ ) a partir de la curva de enfriamiento de DSC. Esta medición es útil para caracterizar la homogeneidad composicional para muestras que tienen una transición de cristalización de la curva de enfriamiento de DSC que ocurre a una temperatura ( $T_c$ ) de 60°C o mayor. Multiplicar  $T_c$  por  $W_{1/2(DSC)}$  para obtener un producto de multiplicación del mismo que también es útil para caracterizar la homogeneidad composicional para las muestras.

Abreviaturas (significados): κ (kappa); i-Pr (isopropilo, es decir, 2-propilo); Ph (fenilo); Bn (bencilo); Me (metilo); nBu,

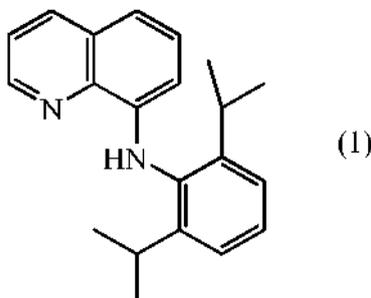
5 *n*-Bu y similares (butilo normal); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (diclorometano); CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (diclorodeuterometano); THF (tetrahidrofurano); p-TsOH·H<sub>2</sub>O (ácido para-toluenosulfónico monohidrato); TiCl<sub>4</sub> (cloruro de titanio(IV)); K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato potásico); Me (metilo); C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (perdeuterobenceno); tolueno-d<sub>8</sub> (perdeuterotolueno); Et<sub>3</sub>N (triethylamina); ZrBn<sub>4</sub> (tetrabencil circonio); HfBn<sub>4</sub> y Hf(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (tetrabencil hafnio); t.a. (temperatura ambiente); g (gramo(s)); ml (mililitro(s)); °C (grados centígrados); x (veces (como en 2x15 ml)); mmol (milimol(es)); psi (libras por pulgada cuadrada); psig (libras por pulgada cuadrada calibrada); MHz (Mega Hertzios); Hz (Hertzios) m/z (masa a carga); RMN <sup>1</sup>H (RMN de protón); RMN <sup>13</sup>C (RMN de carbono 13); RMN <sup>19</sup>F (RMN de flúor 19); HSQC (coherencia cuántica individual heteronuclear); Anal. (análisis elemental); calc (calculado); a (ancho); sept, (septete); s (singlete); d (doblete); t (triplete); m (multiplete); cuat. (cuadruplete); *J* (constante de acoplamiento); HRMS (espectrometría de masas de alta resolución); ESI (espectrometría de masas por electronebulización), GC/MS (CI) (ionización química por cromatografía de gas-espectrometría de masas); TCL (cromatografía en capa fina).

15 Los bencil metales y otros organometales tales como alquil metales y trialquilsilil metales, en donde los metales son M como se ha definido para la fórmula (I), son materiales de partida útiles para reaccionar con compuestos de fórmula (Q) para dar ciertos complejos metal-ligando de fórmula (I). No es crítico cómo se preparen los organometales. En algunas realizaciones, tales organometales se preparan partiendo de un haluro de metal correspondiente (por ejemplo, cloruro o bromuro de metal) o alcóxido de metal (por ejemplo, tetrabutóxido de metal) y un haluro de organolitio u organomagnesio. Por ejemplo, en algunas realizaciones, tales bencil metales se preparan como se describe en la Patente de Estados Unidos Número US 7.067.686 B1. Los haluros de metal correspondientes típicamente están disponibles en el mercado tal como por ejemplo en Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri, EE.UU. y CHEMOS GmbH, Regenstauf, Alemania. En otras realizaciones, tales bencil metales se adquieren de una fuente comercial (por ejemplo, CHEMOS GmbH comercializa tetrabencilhafnio con el número de catálogo 161555 y tetrabencilcirconio con el número de catálogo 150405).

25 Se describen a continuación ejemplos no limitantes de la presente invención, que ilustran algunas realizaciones específicas y ventajas mencionadas anteriormente de la presente invención. Las realizaciones preferidas de la presente invención incorporan una limitación, y más preferiblemente dos limitaciones cualquiera de los Ejemplos, limitaciones que de este modo sirven como base para modificar las reivindicaciones.

### Ejemplos de la presente invención

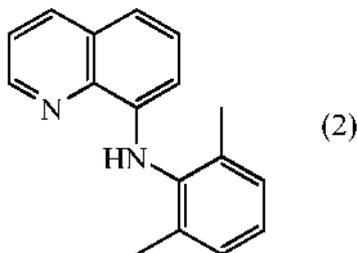
Ejemplo 1: preparación de N-(2,6-diisopropilfenil)quinolin-8-amina (1). (no de acuerdo con la invención)



30 Cargar un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo con tris(dibencilideno)acetona)dipaladio(0) (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) (0,090 mmol, Aldrich), 2,2'-bis(difenilfosfin)-1,1'-binaftilo racémico (*rac*-BINAP) (0,207 mmol; división Fluka de Aldrich), y *tert*-butóxido sódico (NaOtBu) (4,05 mmol; Aldrich) en tolueno (15 ml). Añadir a la suspensión resultante 2,6-diisopropilanilina (2,88 mmol) y 8-bromoquinolina (2,88 mmol), y después calentar la mezcla resultante a reflujo durante una noche. Bombear la mezcla de reacción hasta sequedad a vacío y purificar el residuo en bruto resultante por cromatografía en columna sobre gel de sílice eluyendo con pentano:éter dietílico (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>:Et<sub>2</sub>O) 9:1 para dar (1) purificado con un rendimiento del 38%.

40 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 8,56 (1H, d, *J* = 3,5 Hz, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N); 7,92 (1H, s, NH); 7,53 (1H, d, *J* = 8,1 Hz, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N); 7.23-7.04 (4H, m, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N y C<sub>6</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>H<sub>3</sub>); 6,79 (1H, d, *J* = 8,1 Hz); 6,77 (1H, dd, *J* = 8,1, 4,0 Hz, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N); 6,35 (1H, d, *J* = 7,5 Hz, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N); 3,32 (2H, sp, *J* = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,10 (12H, a, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 148,3, 147,3, 145,5, 138,4, 136,1, 135,8, 129,3, 128,1, 124,3, 121,7, 114,9, 106,5, 28,8, 24,9, 23,3.

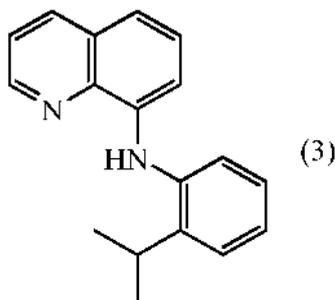
Ejemplo 2: preparación de N-(2,6-dimetilfenil)quinolin-8-amina (2). (no de acuerdo con la invención)



Repetir el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se usa 2,6-dimetilanilina en lugar de 2,6-diisopropilanilina para dar (2) purificado con un rendimiento del 57%.

- 5 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8,60 (1H, dd,  $J = 4,0$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 7,83 (1H, s, NH); 7,59 (1H, dd,  $J = 8,1$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 7,11 (1H, t,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 7,03 (3H, a,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ ); 6,92 (1H, d,  $J = 8,1$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 6,83 (1H, dd,  $J = 8,3, 4,0$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 6,35 (1H, dd,  $J = 7,7, 0,7$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 2,15 (6H, s,  $\text{CH}_3$ ), RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 147,2, 143,5, 138,7, 138,6, 137,0, 136,0, 129,3, 128,9, 128,1, 126,6, 121,5, 115,1, 106,2, 18,4.

Ejemplo 3: preparación de N-(2-isopropilfenil)quinolin-8-amina (3). (no de acuerdo con la invención)



- 10 Repetir el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se usa 2-isopropilanilina en lugar de 2,6-diisopropilanilina para dar (3) purificado con un rendimiento del 73%.

- 15 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8,57 (1H, dd,  $J = 4,2, 1,7$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 8,37 (1H, s, NH); 7,59 (1H, dd,  $J = 8,1, 1,3$  Hz), 7,52 (1H, d,  $J = 7,5$  Hz); 7,25 (1H, dd,  $J = 7,3, 1,3$  Hz); 7,17-7,05 (m, 4H); 6,94 (1H, dd,  $J = 7,7, 1,3$  Hz); 6,83 (1H, dd,  $J = 8,3, 4,2$  Hz); ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$  y  $\text{C}_6(\text{i-Pr})\text{H}_4$ ) 3,35 (1H, sp,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,14 (6H, d,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{C H}(\text{CH}_3)_2$ ), RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 147,4, 142,99, 142,97, 139,2, 139,1, 136,1, 129,3, 127,9, 126,8, 126,7, 124,9, 124,2, 121,7, 115,8, 107,3, 28,4, 23,3,

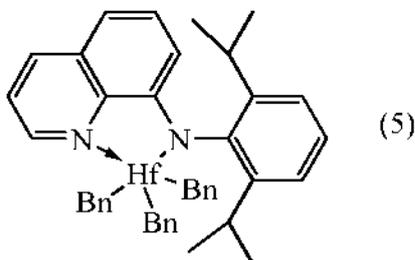
Ejemplo 4: preparación de N-(2,6-dimetilfenil)-2,4-dimetilquinolin-8-amina (4).



- 20 Repetir el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se usa 2,6-dimetilanilina en lugar de 2,6-diisopropilanilina y 8-bromo-2,4-dimetilquinolina en lugar de 8-bromoquinolina para dar (4) purificado con un rendimiento del 46%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7,95 (1H, s, NH); 7,16-7,05 (5H, m), 6,97 (1H, s), 6,41 (1H, d,  $J = 7,3, 0,9$  Hz), ( $\text{C}_9\text{H}_4\text{Me}_2\text{N}$  y  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ ); 2,55 (3H, s,  $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ); 2,25 (3H, s,  $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ); 2,21 (6 H, s,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ).

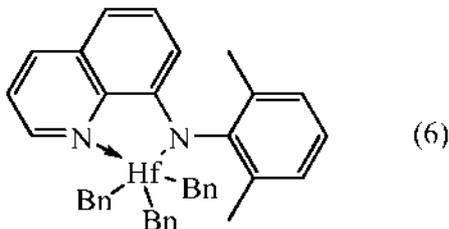
Ejemplo 5: preparación de N-(quinolin-8-il-kappaN)-(2,6-diisopropilbencenaminato-kappaN)-tribencil-hafnio (5). [también denominado [8-(2,6-diisopropilanilido)-quinolino]hafnio tribencilo] (no de acuerdo con la invención)



5 Enfriar una disolución de N-(2,6-diisopropilfenil)quinolin-8-amina (1) (Ejemplo 1) (1,00 mmol) en tolueno (5 ml) a  $-20^{\circ}\text{C}$ , y después añadir la disolución enfriada a un vial que contenía tetrabencil hafnio ( $\text{Hf}(\text{Bn})_4$ ) (0,95 mmol), en donde Bn es bencilo. Permitir que la disolución resultante se caliente a temperatura ambiente, y agitar durante 4 horas, tiempo durante el cual se forma un color naranja/rojo oscuro. Bombear la mezcla de reacción hasta sequedad a vacío, y purificar el residuo en bruto resultante por cristalización en tolueno-pentano a  $-20^{\circ}\text{C}$  para dar (5) purificado con un rendimiento del 76%.

10 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7,72 (1H, d,  $J = 4,6$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 7,40 (1H, d,  $J = 8,2$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 7,30 (3H, a,  $\text{C}_6(\text{i-Pr})_2\text{H}_3$ ); 7,06 (6H, t a,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,94 (1H, t,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 6,81 (3H, t a,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,70 (6H, a,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,59 (1H, d,  $J = 8,2$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 6,44 (1H, dd,  $J = 5,0, 7,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 6,07 (1H, d,  $J = 7,7$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 3,31 (2H, sp,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,33 (6H, s a,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 1,30 (6H, d,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,98 (6H, d,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

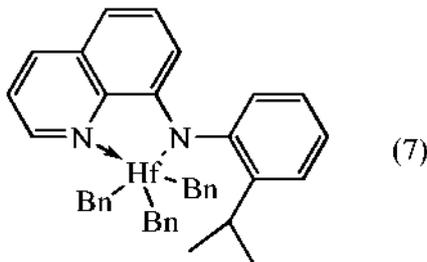
15 Ejemplo 6: preparación de N-(quinolin-8-ol-kappaN)-(2,6-dimetilbencenaminato-kappaN)-tribencil-hafnio (6). [también denominado [8-(2,6-dimetilanilido)-quinolino]hafnio tribencilo] (no de acuerdo con la invención)



Repetir el procedimiento del Ejemplo 5 excepto que se usa N-(2,6-dimetilfenil)quinolin-8-amina (2) (Ejemplo 2) en lugar de N-(2,6-diisopropilfenil)quinolin-8-amina (1) para dar (6) purificado con un rendimiento del 66%.

20 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7,73 (1H, d,  $J = 4,4$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 7,47 (1H, d,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 7,16 (2H, d,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{C}_6(\text{Me})_2\text{H}_3$ ); 7,12 (1H, t,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{C}_6(\text{Me})_2\text{H}_3$ ); 7,04 (6H, t,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,81 (3H, t,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,66 (6H, d,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,63 (1H, superpuesto,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 6,51 (1H, dd,  $J = 5,0, 7,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 6,06 (1H, d,  $J = 7,7$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 2,19 (6H, s,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 2,09 (6H, s.,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{H}_3$ ).

Ejemplo 7: preparación de N-(quinolin-8-il-kappaN)-(2-isopropilbencenaminato-kappaN)-tribencil-hafnio (7). [también denominado [8-(2,6-isopropilanilido)-quinolino]hafnio tribencilo] (no de acuerdo con la invención)

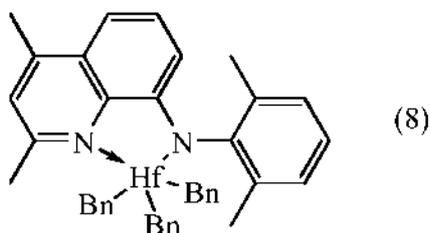


25 Repetir el procedimiento del Ejemplo 5 excepto que se usa N-(2-isopropilfenil)quinolin-8-amina (3) (Ejemplo 3) en lugar de N-(2,6-diisopropilfenil)quinolin-8-amina (1) para dar (7) purificado con un rendimiento del 65%.

30 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7,70 (1H, dd,  $J = 4,8, 11$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 7,40 (2H, m,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$  y  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{i-Pr})$ ); 7,23 (2H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{i-Pr})$ ); 7,04 (6H, t,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,95 (1H, t,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{i-Pr})$ ); 6,87 (1H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{i-Pr})$ ); 6,79 (3H, t,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,69 (6H, d,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,59 (1H, d,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ); 6,48 (1H, dd,  $J = 4,8, 7,9$  Hz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ );

6,07 (1H, d,  $J = 7,7$  Hz,  $C_9H_6N$ ); 3,31 (1H, sp,  $J = 7,2$  Hz,  $CH(CH_3)_2$ ); 2,30 (3H, d,  $J = 12,1$  Hz,  $C(H)(H)Ph$ ); 2,25 (3H, d,  $J = 12,1$  Hz,  $C(H)(H)Ph$ ); 1,28 (3H, d,  $J = 7,2$  Hz,  $CH(CH_3)_2$ ); 1,04 (3H, d,  $J = 7,2$  Hz,  $CH(CH_3)_2$ ).

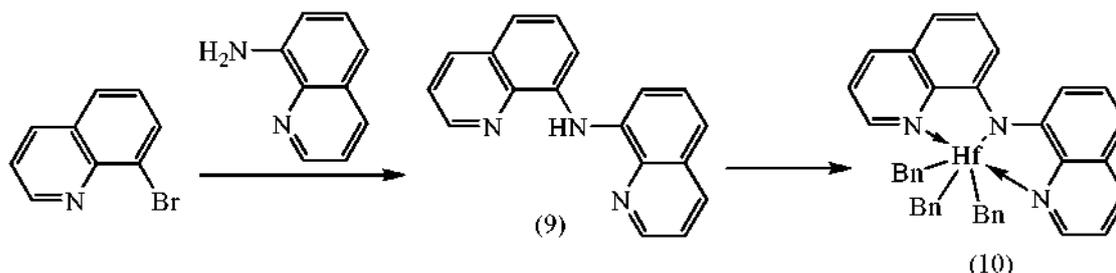
Ejemplo 8. Preparación de N-(2,4-dimetilquinolin-8-il-kappaN)-(2,6-dimetilbencenaminato-kappaN)-tribencil-hafnio (8). [también denominado [8-(2-isopropilanilido)-quinolino]hafnio tribencilo]



5 Repetir el procedimiento del Ejemplo 5 excepto que se usa N-(2,6-dimetilfenil)-2,4-dimetilquinolin-8-amina (4) (Ejemplo 4) en lugar de N-(2,6-diisopropilfenil)quinolin-8-amina (1) para dar (8) purificado con un rendimiento del 85%.

10 RMN  $^1H$  ( $C_6D_6$ ): 7,19 (1H, s a,  $C_6(Me)_2H_3$ ); 7,17 (2H, s a,  $C_6(Me)_2H_3$ ); 7,09 (1H, dd,  $J = 7,9, 6,8$  Hz,  $C_9H_4Me_2N$ ); 7,00 (1H, t,  $J = 7,9$  Hz,  $C_9H_4Me_2N$ ); 6,91 (6H, a,  $CH_2C_6H_5$ ); 6,81 (1H, d,  $J = 7,9$  Hz,  $C_9H_4Me_2N$ ); 6,69 (3H, a,  $CH_2C_6H_5$ ); 6,60 (6H, a,  $CH_2C_6H_5$ ); 6,19 (1H, t a,  $J = 4,0$  Hz,  $C_9H_4Me_2N$ ); 2,54 (6H, a,  $CH_2Ph$ ); 2,18 (6H, s,  $C_6(CH_3)_2H_3$ ); 2,00 (6H, s,  $C_9H_4(CH_3)(CH_3)N$ , superpuesto).

Ejemplo 9: preparación de [di-(8-quinolino)-amido]hafnio tribencilo (10). (no de acuerdo con la invención)



15 En una primera reacción repetir el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se usan 0,066 g, 0,072 mmol de  $Pd_2(dba)_3$ ; 0,108 g, 0,173 mmol de *rac*-BINAP; 0,323 g, 3,36 mmol de NaOtBu; 8-aminoquinolina (0,346 g, 2,40 mmol) en lugar de 2,6-diisopropilanilina; 0,500 g, 2,40 mmol de 8-bromoquinolina; y pentano:éter dietílico 3:2. Cristalizar el material resultante en pentano a  $-20^\circ C$ , produciendo 94 mg (14%) de (9) en forma de cristales de color amarillo pálido.

20 RMN  $^1H$  ( $C_6D_6$ ): 11,64(1H, s, NH); 8,66 (2H, dd,  $J = 4,0, 1,7$  Hz); 7,81 (2H, d,  $J = 7,7$  Hz); 7,55 (2H, dd,  $J = 8,3, 1,5$  Hz); 7,30 (2H, t,  $J = 8,3$  Hz); 7,05 (2H, d,  $J = 8,3$  Hz); 6,77 (2H, dd,  $J = 8,3, 4,0$  Hz),

En una segunda reacción repetir el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se usa diquinolin-8-ilamina (9) en lugar de N-(2,6-diisopropilfenil)quinolin-8-amina (1) para dar (10) purificado con un rendimiento del 50%.

25 RMN  $^1H$  ( $C_6D_6$ ): 8,37 (2H, a d,  $J = 4,8$  Hz,  $(C_9H_6N)_2N$ ); 7,53 (2H, d,  $J = 7,9$  Hz,  $(C_9H_6N)_2N$ ); 7,37 (2H, d,  $J = 8,3$  Hz,  $(C_9H_6N)_2N$ ); 7,17 (2H, t, superpuesto,  $(C_9H_6N)_2N$ ); 7,15 (6H, a,  $CH_2C_6H_5$ ); 6,80 (9H, a m,  $CH_2C_6H_5$ ); 6,59 (2H, dd,  $J = 7,9, 5,0$  Hz,  $(C_9H_6N)_2N$ ); 6,53 (2H, t,  $J = 6,8$  Hz,  $(C_9H_6N)_2N$ ); 2,28 (6H, a,  $CH_2Ph$ ).

Ejemplos A, B, C, D, E, F1 a F8 y G: copolimerización de etileno y 1-octeno para dar copolímeros de poli(etileno 1-octeno).

30 Seguir el procedimiento general para la copolimerización de etileno y 1-octeno descrito anteriormente usando complejos metal-ligando (MLC) (5), (6), (7), (8) (10 veces) o (10) para dar respectivamente copolímero de poli(etileno 1-octeno). (PEO) del ejemplo A, B, C, D, E, F1 a F8 o G. Emplear 145 g de etileno en las reacciones de los Ejemplos A, B, C, D, E y G; y emplear 125 g de etileno en las reacciones de los Ejemplos F1 a F8. Realizar todas las reacciones de polimerización a la temperatura de reacción de polimerización de  $120^\circ C$  excepto que se realiza la reacción de polimerización del Ejemplo E a la temperatura de reacción de polimerización de  $135^\circ C$ . Analizar el copolímero de PEO resultante usando DSC y GPC como se ha descrito anteriormente. Un pico de temperatura en las curvas de DSC (no mostrada) del flujo término (vatios por gramo) frente a la temperatura ( $^\circ C$ ) entre  $40^\circ C$  y  $120^\circ C$ , un PDI de 2,5 o menor, o preferiblemente una combinación de los mismos, indica homogeneidad

35 composicional. Los resultados se muestran a continuación en las Tablas 1, 2a, y 2b. Las razones de eficiencia

normalizadas son relativas a un catalizador convencional que se hace funcionar a la misma temperatura y en el mismo día.

Tabla 1: ciertas caracterizaciones de procesos de los Ejemplos A, B, C, D, E, F1 a F8 y G empleando complejos metal-ligando (5), (6), (7), (8) (10 veces) y (10), respectivamente.

Ej. N.º	Número de complejo metal-ligando	Peso de etileno captado (g)	Temperatura de reacción de polimerización (°C)	Eficiencia del catalizador (gPEO/gM de MLC)	Eficiencia de catalizador normalizada (a STD)
STD*	N/a	N/a	N/a	N/a	1,0
A	(5)	33,3	120°C	125.000	1,5
B	(6)	43,6	120°C	162.000	1,8
C	(7)	26,4	120°C	74.000	0,7
D	(8)	24,2	120°C	180.000	1,8
E	(8)	34,6	135°C	155.000	3,1
F1	(8)	18,6	120°C	210.000	2,7
F2)	(8)	14,1	120°C	158.000	2,1
F3	(8)	14,2	120°C	212.000	2,1
F4	(8)	22,8	120°C	128.000	1,8
F5	(8)	21,1	120°C	159.000	1,7
F6	(8)	20,5	120°C	115.000	1,6
F7	(8)	18,5	120°C	139.000	1,5
F8	(8)	21,2	120°C	118.000	1,7
G	(10)	N/o	120°C	N/o	N/o

5 Ej. N.º: Ejemplo Número; PEO = copolímero de poli(etileno 1-octeno), Eficiencia del Catalizador (gPEO/gM de MLC) = eficiencia del catalizador de la invención calculado dividiendo el peso en gramos del producto de PEO por el peso en gramos de metal (M) del complejo metal-ligando usado; la Eficiencia de Catalizador Normalizada (a STD) se calcula normalizando la eficiencia del catalizador de la invención mencionada anteriormente frente a la eficiencia del catalizador para un catalizador convencional que no es de la invención (\*STD, no descrito), es decir, dividiendo la eficiencia del catalizador de la invención por la eficiencia del catalizador STD, en donde un valor normalizado de la eficiencia del catalizador STD se ajusta para que sea igual a 1,0; N/a significa no aplicable; y N/o significa que no se observó polimerización.

Tabla 2: ciertas caracterizaciones del copolímero de poli(etileno 1-octeno) (PEO) de los Ejemplos A, B, C, D, E o F1 a F8 que emplean complejos metal-ligando (5), (6), (7) y (8) (diez veces), respectivamente.

Ej. N.º	N.º MLC	N.º picos en curva DSC	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>C</sub> °C	W <sub>1/2(DSC)</sub> °C	W <sub>1/2(DSC)</sub> * T <sub>C</sub> (°C <sup>2</sup> )
A	(5)	1	95.107	92	N/a	N/a
B	(6)	2	89.115	80, 86	N/a	N/a
C	(7)	1	122	107	N/a	N/a
D	(8)	1	96	84	N/a	N/a
E	(8)	1	93	81	N/a	N/a
F1	(8)	1	118	108	3,1	335
F2	(8)	1	116	105	3,1	326
F3	(8)	1	114	103	3,9	402
F4	(8)	1	107	92	4,9	451
F5	(8)	1	103	90	5,0	450
F6	(8)	1	94	81	5,0	405
F7	(8)	1	83	69	4,3	297
F8	(8)	1	64	57	N/a	N/a

15 Ej. N.º = Ejemplo Número; N.º MLC = número de estructura de complejo metal-ligando; T<sub>f</sub> = temperatura de fusión (de la curva calentamiento de DSC); T<sub>C</sub> = temperatura de transición de cristalización (de la curva de enfriamiento de DSC); W<sub>1/2(DSC)</sub> es como se ha definido anteriormente; \* significa multiplicación; y N/a significa no disponible.

Tabla 2b: ciertas caracterizaciones del copolímero de poli(etileno 1-octeno) (PEO) de los Ejemplos A, B, C, D, E o F1 a F8 que emplean complejos metal-ligando (5), (6), (7) y (8) (diez veces), respectivamente.

Ej. N.º	N.º MLC	(g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> )	Incorporación de octeno (% p)	% en moles de vinilos (RMN <sup>1</sup> H)
A	(5)	280.300	100.500	2,79	13,4	0,131
B	(6)	403.610	116.800	3,46	16,5	0,109
C	(7)	159.800	54.600	2,93	6,9	0,039
D	(8)	632.200	212.500	2,97	14,9	0,052
E	(8)	514.600	194.300	2,65	15,5,	0,012
F1	(8)	680.500	276.600	2,46	4,4	0,023
F2	(8)	808.000	268.500	3,01	4,6	0,031
F3	(8)	900.800	363.700	2,48	5,2	0,016
F4	(8)	633.800	269.000	2,36	9,2	0,033
F5	(8)	691.500	283.100	2,44	10,8	0,033
F6	(8)	640.500	205.800	3,11	14,7	0,015
F7	(8)	577.300	172.800	3,34	20,3	0,006
F8	(8)	514.600	514.600	2,65	27,4	0,017

Ej. N.º = Ejemplo Número; N.º MLC = número de estructura del complejo metal-ligando; M<sub>w</sub> (g/mol) [o M<sub>w</sub> (g/mol)] = peso molecular promedio ponderal en gramos por mol determinado por GPC; M<sub>n</sub> (g/mol) [o M<sub>n</sub> (g/mol)] = peso molecular promedio ponderal en gramos por mol determinado por GPC; M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> = índice de polidispersidad (PDI); incorporación de Octeno (%p) significa peso de 1-octeno consumido dividido por peso de PEO producido, expresado como un porcentaje; % en moles de vinilos RMN <sup>1</sup>H = porcentaje en moles de -CH=CH<sub>2</sub> que queda en el PEO según se determina por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón; y N/a significa no disponible.

5  
10  
15  
20

Como se muestra en la descripción anterior, incluyendo los Ejemplos, y los datos, los catalizadores de la invención preparados a partir de los complejos metal-ligando de la invención polimerizan monómeros de olefina (por ejemplo, copolimerizan etileno y 1-octeno) cuando se usan en el proceso de la invención. En algunas realizaciones los catalizadores de la invención son caracterizables por tener propiedades deseables tales como una temperatura de operación (funcionando a temperaturas de reacción de polimerización preferidas), eficiencia del catalizador, o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos como se ha descrito anteriormente. Esta polimerización en el proceso de la invención produce deseablemente poliolefinas. Las poliolefinas preparadas por el proceso de la primera realización son útiles, entre otras cosas, como se ha descrito anteriormente, incluyendo como lubricantes sintéticos (aceites de motor sintéticos) y como materiales para su uso en la fabricación de espumas, películas, revestimientos, fibras, materiales textiles, artículos extruidos y artículos moldeados. En algunas realizaciones, las poliolefinas son caracterizables por tener propiedades deseables tales como M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub>, PDI, T<sub>f</sub>, % en moles de vinilos o una combinación de dos cualquiera o más de las mismas, como se ha descrito anteriormente.

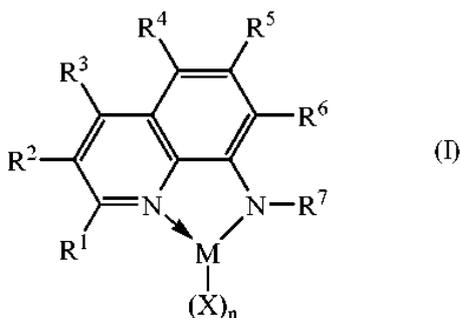
25

Aunque la invención se ha descrito anteriormente de acuerdo con sus realizaciones preferidas, puede modificarse dentro del espíritu y alcance de esta descripción. Esta solicitud, por tanto, pretende cubrir cualquiera de las variaciones, usos o adaptaciones de la presente invención usando los principios generales descritos en la presente memoria. Además, la presente solicitud pretende cubrir tales desviaciones de la presente descripción que entran dentro de la práctica conocida o habitual en la técnica a la que pertenece esta invención y que se incluyen dentro de los límites de las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para polimerizar un monómero de olefina, comprendiendo el proceso una etapa de poner en contacto entre sí una cantidad catalítica de un catalizador que comprende una mezcla o producto de reacción de los ingredientes (a) y (b), en donde el ingrediente (a) comprende un complejo metal-ligando y el ingrediente (b) comprende un co-catalizador de activación; y un monómero de olefina como ingrediente (c);

siendo el ingrediente (a) uno o más complejos metal-ligando (denominados también en la presente memoria como precatalizadores) de fórmula (I):



en donde:

- 10 M es hafnio en un estado de oxidación formal de +3 o +4;  
n es un número entero de 1 a 5;
- cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico;
- X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en su conjunto, neutro;
- 15 R<sup>1</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-O- o un átomo de halógeno;
- cada uno de R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-O- o un átomo de halógeno;
- R<sup>7</sup> es independientemente un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>);
- o un X, cuando es un ligando monodentado, se toma junto con uno cualquiera de R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) contiene un ligando tridentado;
- 20 cada uno del hidrocarbilo y heterohidrocarbilo mencionados anteriormente está independientemente no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>; y
- cada R<sup>S</sup> es independientemente un átomo de halógeno, polifluoro, perfluoro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, F<sub>3</sub>C-, FCH<sub>2</sub>O-, F<sub>2</sub>HCO-, F<sub>3</sub>CO-, R<sub>3</sub>Si-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)<sub>2</sub>-, R<sub>2</sub>P-, R<sub>2</sub>N-, R<sub>2</sub>C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- o R<sub>2</sub>NC(O)-, en donde cada R es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido; y
- 25 siendo el ingrediente (b) uno o más co-catalizadores de activación o un producto de reacción de los mismos, en donde la razón del número total de moles del uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles del uno o más co-catalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1;
- en donde la etapa de puesta en contacto se realiza en condiciones de polimerización de olefina y prepara una poliolefina.
- 30 2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el complejo metal-ligando de fórmula (I) es caracterizable por una cualquiera o más de las limitaciones (b) a (f):
- (b) n es 3 y cada X es un ligando monodentado que es un ligando monoaniónico;
- (c) al menos R<sup>1</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>);
- 35 (d) R<sup>7</sup> es un arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido;
- (e) al menos R<sup>3</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>);
- (f) el catalizador es caracterizable por una eficiencia de catalizador de al menos 130.000 gramos de poliolefina

por gramo de metal (M) del complejo metal-ligando de fórmula (I) cuando se mide a una temperatura de la mezcla de reacción de 120 grados centígrados como en el Ejemplo F1 o de 135 grados centígrados como en el ejemplo E;

5 (g) la poliolefina es un copolímero de poli(etileno alfa-olefina) caracterizable con calorimetría diferencial de barrido por una temperatura de transición de cristalización (es decir,  $T_C$ ) de 60°C o mayor; presentando independientemente las curvas de flujo térmico frente a la temperatura de enfriamiento y calentamiento picos individuales para ambas transiciones de cristalización y fusión, respectivamente; y

10 cualquiera de (i) una anchura completa a una altura de pico semi-máxima en grados centígrados ( $W_{1/2(DSC)}$ ) correspondiente a una transición de cristalización desde la curva de enfriamiento de DSC de menos de 5,0 grados centígrados o (ii) un producto de multiplicación de  $T_C$  por  $W_{1/2(DSC)}$  que es menor que 500 grados centígrados al cuadrado;

(h) la poliolefina es un copolímero de poli(etileno alfa-olefina) caracterizable por un índice de polidispersidad de menos de 3,0;

15 (i) la poliolefina es un copolímero de poli(etileno alfa-olefina) caracterizable con espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón por un porcentaje en moles de grupos vinilo, expresado como grupos  $-CH=CH_2$  por 1000 átomos de carbono de la poliolefina, de menos de 0,10% en moles;

(j) la poliolefina es un copolímero de poli(etileno alfa-olefina) caracterizable por un peso molecular promedio ponderal de al menos 500.000 gramos por mol, según se determina por cromatografía de permeación en gel;

20 (k) la poliolefina es un copolímero de poli(etileno alfa-olefina) caracterizable por un peso molecular promedio en número de al menos 170.000 gramos por mol, según se determina por cromatografía de permeación en gel; y

(l) el proceso se realiza a una temperatura de reacción de al menos 140 grados centígrados y menos de 300 grados centígrados.

3. El proceso según la reivindicación 2, siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b) (c) y (d); o

25 siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) y (e) y, opcionalmente, la limitación (d); o

siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) y (f) y, opcionalmente, la limitación (d) o (e), o las limitaciones (d) y (e); o

30 siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) y (g) y, opcionalmente, la limitación (d), (e) o (f) o las limitaciones (d), (e) y (f); o

siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) y (h) y, opcionalmente, la limitación (d), (e), (f) o (g) o limitaciones (d), (e), (f) y (g); o

siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) e (i) y, opcionalmente, la limitación (d), (e), (f), (g) o (h) o las limitaciones (d), (e), (f), (g) y (h); o

35 siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) y (j) y, opcionalmente, la limitación (d), (e), (f), (g), (h) o (i) o las limitaciones (d), (e), (f), (g), (h) e (i); o

siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) y (k) y, opcionalmente, la limitación (d), (e), (f), (g), (h), (i) o (j) o las limitaciones (d), (e), (f), (g), (h), (i) y (j); o

40 siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) y (k) y, opcionalmente, la limitación (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) o (k) o las limitaciones (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) y (k); o

siendo caracterizable el proceso por al menos cada una de las limitaciones (b), (c) y (k) y, opcionalmente, la limitación (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k) o (l) o las limitaciones (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k) y (l).

4. El proceso según la reivindicación 2 o 3, siendo la poliolefina el copolímero de poli(etileno alfa-olefina), siendo caracterizable el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) por al menos una combinación que comprende un índice de polidispersidad de menos de 3,0; picos individuales observados en ambas curvas de calentamiento y enfriamiento de DSC; y un  $W_{1/2(DSC)}$  menor que 5,0 grados centígrados; o

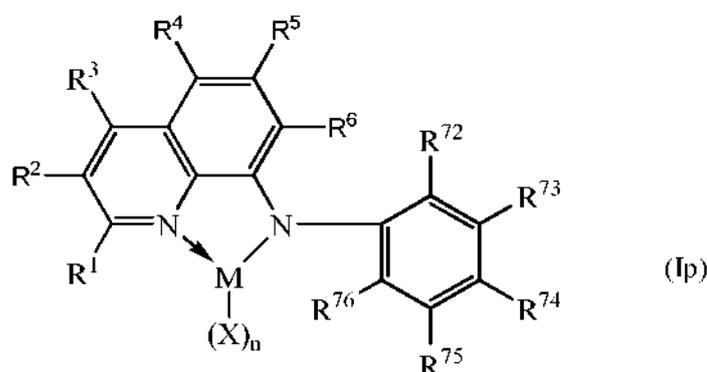
50 siendo la poliolefina el copolímero de poli(etileno alfa-olefina), siendo caracterizable el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) por al menos una combinación que comprende un índice de polidispersidad de menos de 2,5; un  $W_{1/2(DSC)}$  menor que 4,0 grados centígrados; y el porcentaje en moles de grupos vinilo es menor que 0,03 por ciento en moles; o

siendo la poliolefina el copolímero de poli(etileno alfa-olefina), siendo caracterizable el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) por al menos una combinación que comprende un índice de polidispersidad de menos de 3,0; picos individuales observados en ambas curvas de calentamiento y enfriamiento de DSC; y una  $T_C * W_{1/2(DSC)}$  menor que 500 grados centígrados al cuadrado; o

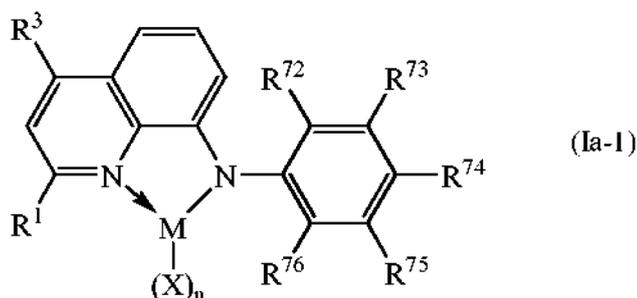
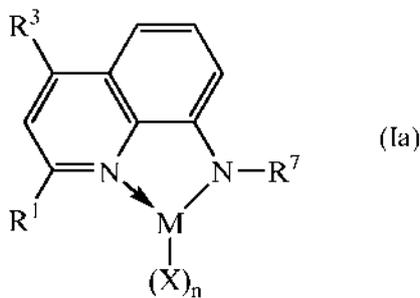
5 siendo la poliolefina el copolímero de poli(etileno alfa-olefina), siendo caracterizable el copolímero de poli(etileno alfa-olefina) por al menos una combinación que comprende un índice de polidispersidad de menos de 2,5;  $T_C * W_{1/2(DSC)}$  menor que 400 grados centígrados al cuadrado; y el porcentaje en moles de grupos vinilo es menor que 0,03 por ciento en moles.

10 5. El proceso según la reivindicación 4, en donde el catalizador es caracterizable por una eficiencia de catalizador de al menos 200.000 gramos de la poliolefina por gramo de metal (M) del complejo metal-ligando de fórmula (I) cuando se mide a una temperatura de la mezcla de reacción de 120 grados centígrados como en el Ejemplo F1.

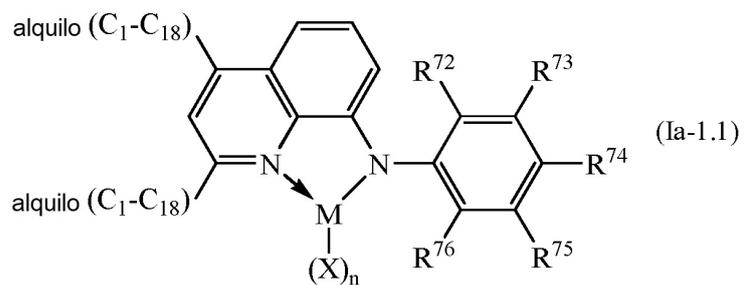
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el complejo metal-ligando de fórmula (I) es el complejo metal-ligando de fórmula (Ip), (Ia), (Ia-1) o (Ia-1.1):



15 en donde al menos uno de  $R^{72}$  y  $R^{76}$  es independientemente un alquilo ( $C_1-C_{40}$ ) y cada uno de los restos  $R^{72}$  a  $R^{76}$  es independientemente un átomo de hidrógeno o  $R^S$ ;



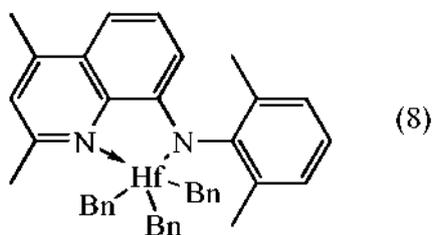
20 en donde en la fórmula (Ia-1) cada uno de  $R^{72}$  a  $R^{76}$  es independientemente un átomo de hidrógeno o  $R^S$ ; o en donde  $R^S$  es como se ha definido anteriormente; o



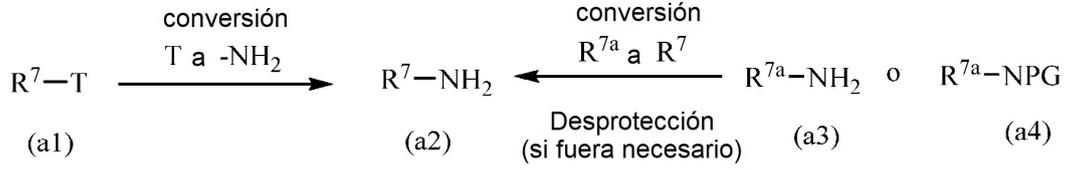
7. El proceso según la reivindicación 6, en donde al menos uno de  $R^{72}$  y  $R^{76}$  es independientemente un alquilo ( $C_1-C_{40}$ ).

8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde  $R^1$  es hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ).

5 9. El proceso según la reivindicación 6, en donde el complejo metal-ligando de fórmula (Ia-1.1) es el complejo metal-ligando (8):



Esquema 1:



(NPG es amino protegido)

Fig. 1

Esquema 2:

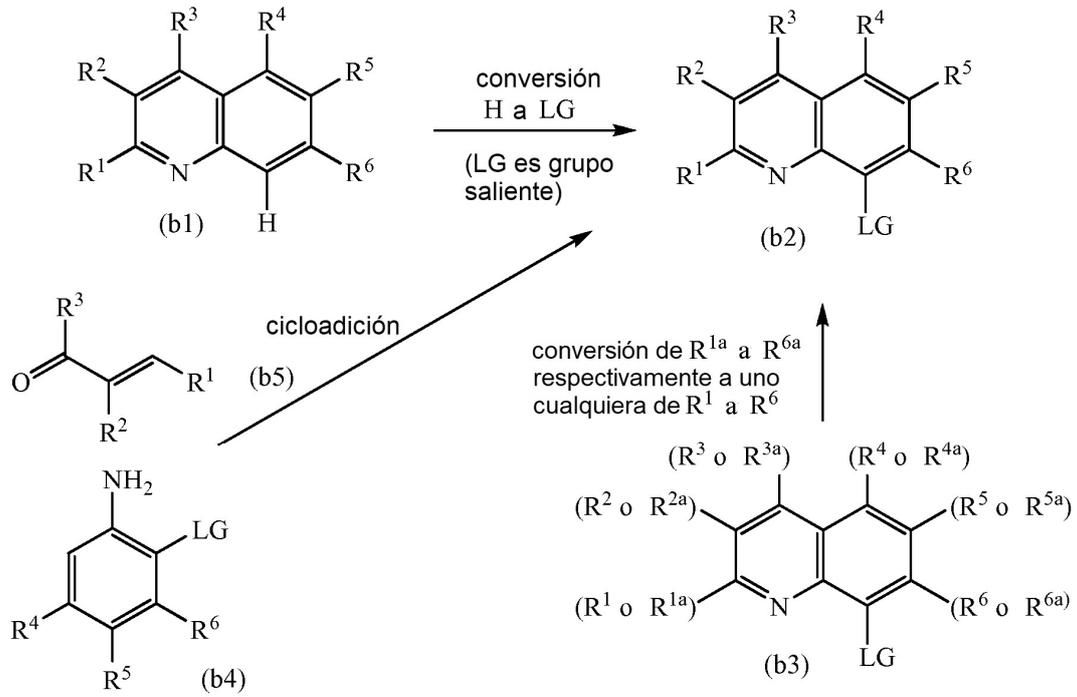


Fig. 2

Esquema 3:

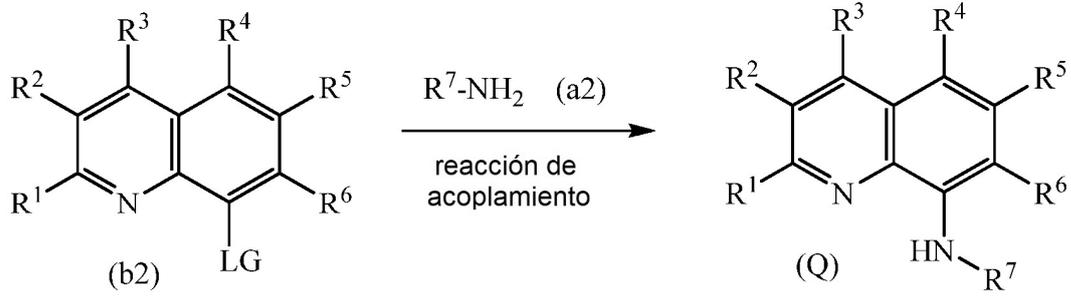
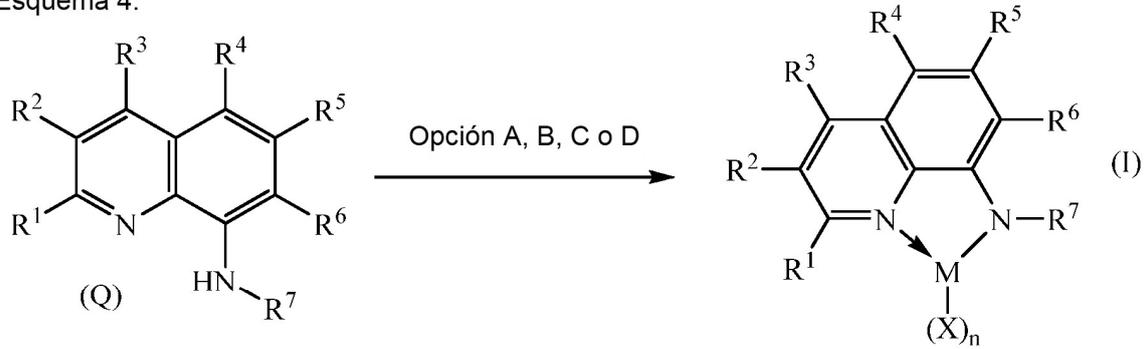


Fig. 3

Esquema 4:



- Opción A: 1) Base  
 2)  $\text{M}(\text{Cl})_{n+1}$   
 3) X-Li o X-MgBr
- Opción B: 1)  $\text{M}(\text{NR}^{\text{K}}\text{R}^{\text{L}})_{n+1}$   
 2) X-Li o X-MgBr

- Opción C:  $\text{M}(\text{X})_{n+1}$  organometálico
- Opción D: 1)  $\text{M}(\text{Cl})_{n+1}$   
 2) 3 equiv. molar  
 X-Li o X-MgBr

Fig. 4