

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 286**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2015 PCT/JP2015/053696**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15122414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2015 E 15748881 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3106475**

54 Título: **Método para la producción de un copolímero de etileno/alfa-olefina**

30 Prioridad:

**13.02.2014 JP 2014025158**

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

**05.03.2020**

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)  
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku  
Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**ENDO, KOJI;  
HIWARA, MAYUMI;  
MATSUURA, SADAHIKO;  
KOSUGI, YOKO;  
YAMAMURA, YUICHI y  
MIZOBUCHI, YUSUKE**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 746 286 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

Método para la producción de un copolímero de etileno/alfa-olefina

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina y, más en particular, a un proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina mediante la copolimerización de un etileno y una α-olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un compuesto de metaloceno reticulado que tiene una estructura reticulada específica.

**Antecedentes de la técnica**

Un proceso que usa, como catalizador de polimerización de olefinas, un compuesto de metal de transición que tiene un ligando de ciclopentadienilo o un ligando de ciclopentadienilo sustituido, en concreto, un denominado compuesto de metaloceno, es ampliamente conocido. Puesto que W. Kaminsky y col. indicaron que un catalizador que usa una combinación de circonocenodimetilo y metilaluminoxano (MAO) presenta una actividad alta en la polimerización de etileno [Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19, 390 (1980)], se han intentado diversas mejoras con el fin de potenciar el rendimiento de un catalizador, producir un polímero específico, etc. Con respecto a un proceso para la polimerización estereoregular de una α-olefina, entre otras, se han indicado la polimerización isotáctica por parte de W. Kaminsky y col. [Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)] y la polimerización sindiotáctica por parte de J. A. Ewen y col. [J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988)] una tras otra en la década de 1980 y ambas se han logrado mediante la utilización de una estereoestructura específica de un compuesto de metaloceno reticulado. En particular, con respecto a esta última, la producción de polipropileno sindiotáctico, que era difícil de producir con un catalizador convencional de Ziegler-Natta, ha tenido éxito mediante el uso de un compuesto de metaloceno que tiene un ligando en el que se han reticulado un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo.

Posteriormente, se ha avanzado en el desarrollo de este compuesto de metaloceno de ciclopentadienil-fluorenilo reticulado también como catalizador para la homopolimerización de etileno o la copolimerización de etileno/α-olefina. W. Kaminsky y col. han indicado la polimerización de etileno usando dicloruro de [isopropiliden(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-fluorenil)]circonio, que se usó para la producción de polipropileno sindiotáctico por parte de J. A. Ewen y col., mencionada anteriormente, pero su actividad de polimerización fue extremadamente baja [Makromol. Chem., 193, 1643 (1992)].

Por otro lado, el presente solicitante ha estudiado seriamente las estructuras de ligando y ha alcanzado una invención de un compuesto de metaloceno reticulado que tiene una actividad de polimerización extremadamente alta en la homopolimerización de etileno y la copolimerización de etileno/α-olefina [Literatura de patente 1 (documento WO2004/029062), Literatura de patente 2 (documento WO2005/100410)]. Sin embargo, el peso molecular del polímero basado en etileno resultante todavía es insuficiente y se ha deseado una mejora adicional en el catalizador.

En la polimerización en solución, en general, se considera preferible llevar a cabo la polimerización a una temperatura alta porque esto conduce a una potenciación en la productividad. Es decir, puesto que la viscosidad de una solución de polímero que contiene el polímero de olefina resultante se disminuye a una temperatura alta, resulta posible aumentar la concentración del polímero de olefina en un polimerizador en comparación con la polimerización a una temperatura baja y, como resultado, se potencia la productividad por polimerizador. Además, la polimerización de olefinas es una reacción exotérmica y, por lo tanto, con el fin de mantener la temperatura de polimerización en un valor deseado, normalmente resulta necesario retirar el calor de la polimerización. En la polimerización a alta temperatura, la cantidad de calor a retirar es más pequeña que la de la polimerización a baja temperatura y, por lo tanto, también se obtiene la ventaja de reducción del coste de la retirada de calor. Por otro lado, una persona experta en la materia sabe bien que el peso molecular del polímero de olefina resultante disminuye con un aumento de la temperatura de polimerización. Por consiguiente, con frecuencia se produce la desventaja de que el límite superior de la temperatura de polimerización se restringe para producir un polímero de olefina que tenga un peso molecular deseado. Como medio para eliminar esta desventaja, se desea un catalizador de polimerización para la producción de un polímero de olefina que tenga un alto peso molecular. Mediante el uso de tal catalizador de polimerización de olefinas, resulta posible mantener el peso molecular del polímero de olefina resultante en un valor alto deseado en la polimerización a alta temperatura y se obtienen las ventajas de potenciación de la productividad y reducción del coste de producción.

Los catalizadores para la producción de tal polímero de olefina que tiene un alto peso molecular y las mejoras con respecto a los compuestos de metaloceno que constituyen los catalizadores se han estudiado hasta ahora. Se sabe ampliamente que, en diversos compuestos de metaloceno de metales de transición del Grupo 4 de la tabla periódica, un compuesto de hafnio produce un polímero de olefina que tiene un peso molecular más alto en comparación con un compuesto de circonio que tiene la misma estructura que el compuesto de hafnio. En la publicación de patente japonesa n.º 1994-811 y similares, se desvela que, mediante el uso de dicloruro de hafnoceno como compuesto de metaloceno, se aumenta el peso molecular del polietileno resultante en comparación con el dicloruro de circonoceno. De manera similar a lo anterior, se desvela en la patente japonesa n.º 2882257 que, mediante el uso de dicloruro de [iso-propiliden(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-fluorenil)]hafnio, se aumenta el peso molecular del copolímero de etileno/1-

hexeno en comparación con el dicloruro de [isopropiliden( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -fluorenil)]circonio. Sin embargo, en cualquier caso, no es suficiente el peso molecular del polímero de olefina resultante y resulta difícil producir un polímero de olefina que tenga un peso molecular deseado a tal temperatura alta que sea industrialmente útil.

- 5 W. Kaminsky y col. han realizado mejoras adicionales y, mediante la introducción de sustituyentes en una parte reticulada y una parte de grupo fluorenilo de un compuesto de metaloceno de ciclopentadienil-fluorenilo reticulado, se ha intentado la potenciación del peso molecular del polipropileno resultante [J. Organomet. Chem., 684, 200 (2003)]. Aunque se ha logrado un determinado resultado con este intento, se marca una tendencia a disminuir el peso molecular del polipropileno resultante con un aumento de la temperatura de polimerización y, en la polimerización a alta temperatura deseada, aún no se ha obtenido un polipropileno que tenga un peso molecular deseado.

15 El presente solicitante ha propuesto un proceso para la producción de un polímero de  $\alpha$ -olefina que usa un catalizador que comprende un compuesto metaloceno de ciclopentadienil-fluorenilo reticulado específico en una Literatura de patente 3 (documento WO2006/123759). De acuerdo con este proceso, cuando las  $\alpha$ -olefinas que contienen etileno al menos parcialmente se polimerizan en una condición de alta temperatura, se puede producir un polímero basado en etileno que tenga un peso molecular alto con una buena actividad. En la Literatura de patente 3, además, el presente solicitante ha propuesto un proceso para la producción de un copolímero basado en propileno que usa un catalizador que comprende un compuesto metaloceno de ciclopentadienil-fluorenilo reticulado específico diferente. De acuerdo con este proceso, se puede producir de manera eficaz un copolímero basado en propileno que tenga un peso molecular alto y se puede producir un copolímero basado en propileno que tenga un peso molecular deseado a una temperatura más alta que la del caso que usa un catalizador de polimerización de olefinas convencional.

25 Por otro lado, un método para introducir hidrógeno en un reactor de polimerización y, de este modo, reducir el peso molecular del polímero de olefina con el fin de producir un polímero de olefina que tenga un peso molecular deseado es conocido para una persona experta en la materia. Por ejemplo, el presente solicitante ha desvelado que, mediante la introducción de hidrógeno en un reactor de polimerización en la copolimerización de etileno y 1-octeno usando un catalizador de polimerización que comprende un compuesto de metaloceno de ciclopentadienil-fluorenilo reticulado, se reduce el peso molecular del copolímero de etileno/1-octeno resultante [Literatura de patente 1 (documento WO2005/100410)]. Por tanto, la introducción de hidrógeno en un reactor de polimerización es un método extremadamente eficaz para el control del peso molecular del polímero de olefina resultante. Sin embargo, resulta evidente que no se permite la introducción ilimitada de hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular de un polímero de olefina. Es decir, en el caso en el que la polimerización se lleva a cabo en las condiciones de una determinada presión total en un polimerizador y una determinada temperatura, el aumento de la presión parcial de hidrógeno debido a la introducción de hidrógeno provoca la reducción de la presión parcial de una olefina que es un monómero de polimerización y se produce el problema de la reducción de la velocidad de polimerización, en particular, en la región de alta presión parcial de hidrógeno. Un reactor de polimerización está restringido en su presión total interna permisible debido al diseño y, por lo tanto, si se necesita una introducción excesiva de hidrógeno en, en particular, la producción de un polímero de olefina que tenga un peso molecular bajo, la presión parcial de olefina se reduce extremadamente, de tal manera que la actividad de polimerización se reduce a veces. En ese sentido, se desea un catalizador de polimerización capaz de reducir de manera suficiente el peso molecular del polímero de olefina resultante mediante la introducción de una pequeña cantidad de hidrógeno y capaz de controlar el peso molecular hasta un valor deseado, es decir, un catalizador de polimerización que presente una alta capacidad de respuesta al hidrógeno.

45 Tal como se ha descrito anteriormente, el peso molecular del polímero de olefina resultante disminuye con un aumento de la temperatura de polimerización y, por lo tanto, resulta teóricamente posible controlar el peso molecular del polímero de olefina hasta un valor deseado mediante el cambio de la temperatura de polimerización. Sin embargo, por los motivos que se describen a continuación, el control del peso molecular de un polímero de olefina mediante la temperatura de polimerización implica dificultades. Primero de todo, en el control del peso molecular de un polímero de olefina hasta un valor deseado, la temperatura de polimerización no se puede elevar hasta una temperatura suficientemente alta en algunos casos debido al límite de resistencia al calor y al límite de resistencia a la presión basándose en el diseño del propio polimerizador o la restricción debido a la estabilidad al calor del polímero de olefina resultante. Por otro lado, la temperatura de polimerización no se disminuye hasta una temperatura suficientemente baja en algunos casos porque la actividad de polimerización se reduce o porque, en la polimerización en solución o similares, la concentración de un polímero de olefina no se puede aumentar debido al aumento de la viscosidad de una solución de polimerización y se reduce la productividad. Además, en el caso en el que los polímeros de olefina de muchos tipos diferentes en peso molecular se producen de manera continua mediante un equipo de polimerización, tal caso que es conocido para una persona experta en la materia, con frecuencia se necesita un largo tiempo con el fin de estabilizar la temperatura de la solución de polimerización hasta un valor deseado después del cambio de la temperatura. Durante este largo tiempo, se causa una reducción de la productividad. Tal influencia resulta evidente a medida que se aumenta el tamaño del equipo de polimerización. Por consiguiente, cuando un peso molecular del polímero de olefina resultante se controla hasta un valor deseado en la producción industrial del polímero de olefina, el cambio de la cantidad de hidrógeno añadido al tiempo que se mantiene la temperatura de polimerización en un determinado valor se usa preferentemente por parte de una persona experta en la materia en lugar del cambio de la temperatura de polimerización. Por lo tanto, se ha deseado verdaderamente un catalizador que logre de manera simultánea la producción de un polímero de olefina que tenga un peso molecular alto con el fin de mantener alta la

temperatura de polimerización y tal capacidad de respuesta alta al hidrógeno que se obtenga un polímero de olefina que tenga un peso molecular deseado mediante la adición de una pequeña cantidad de hidrógeno sin reducir la actividad.

5 Lista de citas Literatura de patente

Literatura de patente 1: documento WO2004/029062

Literatura de patente 2: documento WO2005/100410

Literatura de patente 3: documento WO2006/123759

10

**Sumario de la invención**

**Problema técnico**

15 En los procesos convencionales para la producción de polímeros basados en etileno, tales como los procesos desvelados en la Literaturas de patente 1 a 3, sin embargo, hay espacio para una mejora adicional en los puntos de peso molecular del polímero basado en etileno producido en la polimerización a alta temperatura y la capacidad de respuesta al hidrógeno.

20 Un problema (1) a resolver mediante la presente invención en vista de tales problemas asociados a la técnica anterior es proporcionar un proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tenga un peso molecular alto. Tal como se ha descrito anteriormente, la polimerización en solución a alta temperatura tiene ventajas, tales como una potenciación de la productividad y una reducción del coste de producción, pero induce de manera simultánea una reducción del peso molecular del polímero de olefina resultante y, en un proceso que usa un catalizador de polimerización, fue difícil producir un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tuviera un alto peso molecular en las  
25 condiciones de una temperatura de polimerización suficientemente alta. Con el fin de resolver esta desventaja y adquirir las ventajas de la polimerización en solución a alta temperatura, se desea el desarrollo de un proceso capaz de producir un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tenga un alto peso molecular incluso en las condiciones de una temperatura de polimerización suficientemente alta.

30 Un problema (2) a resolver mediante la presente invención es proporcionar un proceso en el que el etileno y una  $\alpha$ -olefina se copolimericen con una alta capacidad de respuesta al hidrógeno para producir un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. El método para la introducción de hidrógeno en un reactor de polimerización con el fin de controlar el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante hasta un valor deseado es un método que es útil y conocido para una persona experta en la materia, tal como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, se desea un proceso  
35 para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, que sea capaz de reducir de manera suficiente el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante mediante la introducción de una pequeña cantidad de hidrógeno, es decir, que presente una alta capacidad de respuesta al hidrógeno.

40 Un problema (3) a resolver mediante la presente invención es proporcionar un proceso en el que el etileno y una  $\alpha$ -olefina se copolimericen con tal actividad de polimerización suficientemente alta que sea industrialmente útil para producir un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Tal proceso tiene efectos no solo de reducción del tiempo de producción, sino también de reducción del coste debido a la disminución de la cantidad catalítica usada y, por lo tanto, este proceso tiene una gran ventaja industrial.

45 Un problema a resolver finalmente mediante la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, que pueda lograr la resolución de los problemas anteriores (1), (2) y (3) al mismo tiempo. Debido a tal proceso, resulta posible ofrecer, con un coste de producción y una eficacia de producción industrialmente significativos, un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tenga un excelente rendimiento como material  
50 de procesamiento.

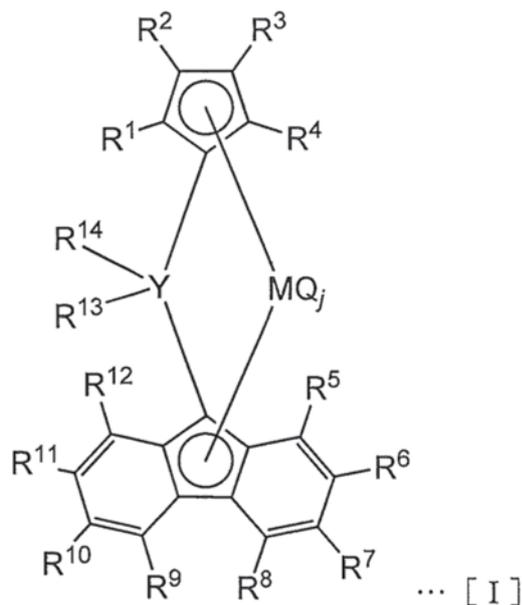
**Solución al problema**

55 La presente invención para resolver los problemas anteriores es un proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, que comprende copolimerizar el etileno y una  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un compuesto de metaloceno reticulado que tiene una estructura reticulada específica. El sumario de la presente invención es el siguiente.

60 [1] Un proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, que comprende copolimerizar etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

(A) un compuesto de metaloceno reticulado representado mediante la siguiente Fórmula [I] general y

65 (B) al menos un compuesto seleccionado de (B-1) un compuesto organometálico, (B-2) un oxicompuerto de organoaluminio y (B-3) un compuesto que reacciona con el compuesto (A) de metaloceno reticulado para formar un par iónico,



en el que Y se selecciona de un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio y un átomo de estaño,

M es un átomo de titanio, un átomo de circonio o un átomo de hafnio,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí,

los sustituyentes adyacentes de R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo,

R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son, cada uno, un grupo arilo o un grupo arilo sustituido y pueden ser iguales o diferentes entre sí cuando ambos son grupos arilo sustituidos,

al menos uno de R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> es un grupo arilo sustituido, siendo dicho grupo arilo sustituido un grupo arilo sustituido en el que uno o más átomos de hidrógeno de un grupo arilo están, cada uno, sustituidos con un sustituyente donador de electrones que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, en el que cuando el grupo arilo sustituido tiene una pluralidad de los sustituyentes donadores de electrones, estos sustituyentes donadores de electrones pueden ser iguales o diferentes entre sí, teniendo dicho grupo arilo sustituido opcionalmente un sustituyente que es un sustituyente distinto del sustituyente donador de electrones y se selecciona de un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno, en el que cuando el grupo arilo sustituido tiene una pluralidad de los sustituyentes, estos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí,

Q se selecciona de un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un ligando aniónico y un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, en una combinación de los mismos o diferentes tipos, j es un número entero de 1 a 4, y

el sustituyente donador de electrones es un grupo seleccionado de un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno; y

en el que la polimerización se lleva a cabo de tal manera que se obtiene un polímero basado en etileno en el que la proporción de unidades constituyentes derivadas de etileno no es de menos del 50 % en moles cuando el total de unidades constituyentes derivadas de monómeros en el polímero es del 100 % en moles.

[2] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [1] anterior, en el que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en la Fórmula [I] general son todos átomos de hidrógeno.

[3] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en los apartados [1] o [2] anteriores, en el que Y en la Fórmula [I] general es un átomo de carbono.

[4] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en uno cualquiera de los apartados [1] a [3] anteriores, en el que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en la Fórmula [I] general son el mismo grupo arilo sustituido.

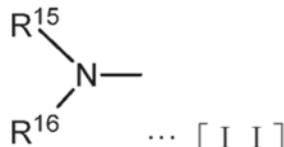
[5] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en uno cualquiera de los apartados [1] a [4] anteriores, en el que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo seleccionado de un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a Y.

[6a] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [4] anterior, en el que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo arilo sustituido que contiene un grupo que contiene nitrógeno como sustituyente donador de electrones.

[6b] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [6a] anterior, en el que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en la Fórmula [I] anterior son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene un grupo que contiene nitrógeno como sustituyente donador de electrones.

5 [6c] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [6b] anterior, en el que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene nitrógeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a Y.

10 [6] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en uno cualquiera de los apartados [1] a [5] anteriores, en el que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene nitrógeno representado mediante la siguiente Fórmula [II] general:



15 en el que  $R^{15}$  y  $R^{16}$  son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene oxígeno y un grupo que contiene halógeno, pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo y una línea trazada en el lado derecho de N representa el enlace al grupo fenilo.

20 [7a] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [4] anterior, en el que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo arilo sustituido que contiene un grupo que contiene oxígeno como sustituyente donador de electrones.

[7b] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [7a] anterior, en el que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene un grupo que contiene oxígeno como sustituyente donador de electrones.

25 [7c] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [7b] anterior, en el que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene oxígeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a Y.

30 [7] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en uno cualquiera de los apartados [1] a [5] anteriores, en el que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene oxígeno representado mediante la siguiente Fórmula [III] general:



35 en el que  $R^{17}$  es un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene halógeno y una línea trazada en el lado derecho de O representa el enlace al grupo fenilo.

40 [8] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en uno cualquiera de los apartados [1] a [7] anteriores, en el que  $R^5$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{12}$  en la Fórmula [I] general son todos átomos de hidrógeno.

[9] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en uno cualquiera de los apartados [1] a [8] anteriores, en el que al menos dos de  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  en la Fórmula [I] general son, cada uno, un sustituyente seleccionado de un grupo hidrocarburo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno.

45 [10] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [9] anterior, en el que  $R^6$  y  $R^7$  y/o  $R^{10}$  y  $R^{11}$  en la Fórmula [I] general están enlazados entre sí para formar un anillo.

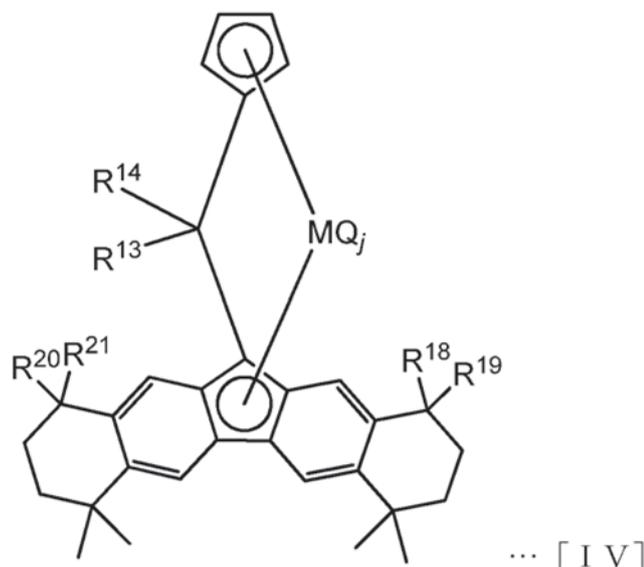
[11] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [10] anterior, en el que  $R^6$  y  $R^7$  y  $R^{10}$  y  $R^{11}$  en la Fórmula [I] general están enlazados ambos entre sí para formar un anillo.

50 [12] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [11] anterior, en el que los anillos formados mediante el enlace de  $R^6$  y  $R^7$  y  $R^{10}$  y  $R^{11}$  en la Fórmula [I] general entre sí son, cada uno, un anillo de cinco elementos a siete elementos.

[13] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [12] anterior, en el que los anillos formados mediante el enlace de  $R^6$  y  $R^7$  y  $R^{10}$  y  $R^{11}$  en la Fórmula [I] general entre sí son, cada uno, un anillo de seis elementos.

55 [14] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en el apartado [13] anterior, en el que el etileno y una  $\alpha$ -olefina se copolimerizan en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un compuesto de metaloceno reticulado representado mediante la siguiente Fórmula [IV] general:

60



en el que M es un átomo de titanio, un átomo de circonio o un átomo de hafnio,  
 5 R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene nitrógeno representado mediante la Fórmula [II] general o son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene oxígeno representado mediante la Fórmula [III] general,  
 R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> son, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  
 10 Q se selecciona de un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un ligando aniónico y un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, en una combinación de los mismos o diferentes tipos, y  
 j es un número entero de 1 a 4.

[15] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en uno cualquiera de los apartados [1] a [14] anteriores, en el que M en la Fórmula [I] general es hafnio.

[16] El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como se indica en uno cualquiera de los apartados [1] a [15] anteriores, en el que la temperatura de polimerización es de 100 a 300 °C.

### Efectos ventajosos de la invención

20 Mediante el proceso que comprende copolimerizar el etileno y una  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un compuesto de metalloceno reticulado que tiene una estructura reticulada específica, resulta posible producir un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tenga un alto peso molecular. En virtud de esto, el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante se puede mantener en un valor alto deseado  
 25 también en la polimerización a alta temperatura y, por lo tanto, resulta posible llevar a cabo una polimerización a alta temperatura. En especial, en la polimerización en solución a alta temperatura, la viscosidad de una solución de polímero que contiene el copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante se disminuye y, por lo tanto, resulta posible aumentar la concentración del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina en un polimerizador en comparación con la de la polimerización a baja temperatura y, como resultado, se potencia en gran medida la productividad por polimerizador.  
 30 Además, mediante la realización de la polimerización a alta temperatura, se reduce considerablemente el coste de la retirada de calor en un polimerizador.

Puesto que la capacidad de respuesta del catalizador de polimerización de olefinas al hidrógeno es alta, el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante se puede reducir en gran medida mediante la introducción de  
 35 una pequeña cantidad de hidrógeno y resulta posible producir un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tenga un peso molecular deseado. En virtud de esto, la presión parcial de un monómero en el reactor de polimerización se puede mantener alta y se puede lograr una alta actividad de polimerización.

Por tanto, resulta posible producir un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tenga un excelente rendimiento como  
 40 material de procesamiento con alta productividad y a bajo coste y, por lo tanto, la contribución de la presente invención a la industria es notablemente grande y excelente.

Estos efectos son particularmente evidentes cuando la presente invención se compara con la copolimerización del  
 45 etileno y una  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un compuesto de metalloceno que tiene la misma estructura que el compuesto de metalloceno reticulado mencionado anteriormente, excepto la parte reticulada.

**Descripción de las realizaciones**

La presente invención se describe con más detalle.

El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de acuerdo con la presente invención se caracteriza por copolimerizar el etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefina que comprende el compuesto (A) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [I] general y el compuesto (B).

<Compuesto (A) de metaloceno reticulado>

El compuesto (A) de metaloceno reticulado se representa mediante la Fórmula [I] mencionada anteriormente. Y, M, R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup>, Q y j en la Fórmula [I] se describen a continuación.

(Y, M, R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup>, Q y j)

Y se selecciona de un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio y un átomo de estaño y es preferentemente un átomo de carbono.

M es un átomo de titanio, un átomo de circonio o un átomo de hafnio y es preferentemente un átomo de hafnio.

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los sustituyentes adyacentes de R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo o pueden no estar enlazados entre sí.

Los ejemplos de los grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo saturado cíclico que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo insaturado de cadena que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo insaturado cíclico que tiene de 3 a 20 átomos de carbono. Si los sustituyentes adyacentes de R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> están enlazados entre sí para formar un anillo, un grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, etc. se pueden proporcionar como ejemplos.

Los ejemplos de los grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo alilo, grupo n-butilo, grupo n-pentilo, grupo n-hexilo, grupo n-heptilo, grupo n-octilo, grupo n-nonilo y grupo n-decanilo, que son grupos hidrocarburo saturados de cadena lineal, y grupo isopropilo, grupo isobutilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo t-amilo, grupo neopentilo, grupo 3-metilpentilo, grupo 1,1-dietilpropilo, grupo 1,1-dimetilbutilo, grupo 1-metil-1-propilbutilo, grupo 1,1-dipropilbutilo, grupo 1,1-dimetil-2-metilpropilo, grupo 1-metil-1-isopropil-2-metilpropilo y grupo ciclopropilmetilo, que son grupos hidrocarburo saturados ramificados. El número de átomos de carbono del grupo alquilo es preferentemente de 1 a 6.

Los ejemplos de los grupos hidrocarburo saturados cíclicos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono incluyen grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo, grupo ciclooctilo, grupo norbornenilo, grupo 1-adamantilo y grupo 2-adamantilo, que son grupos hidrocarburo saturados cíclicos, y grupo 3-metilciclopentilo, grupo 3-metilciclohexilo, grupo 4-metilciclohexilo, grupo 4-ciclohexilciclohexilo y grupo 4-fenilciclohexilo, que son grupos en los que un átomo de hidrógeno de un grupo hidrocarburo saturado cíclico está sustituido con un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 17 átomos de carbono. El número de átomos de carbono del grupo hidrocarburo saturado cíclico es preferentemente de 5 a 11.

Los ejemplos de los grupos hidrocarburo insaturados de cadena que tienen de 2 a 20 átomos de carbono incluyen grupo etenilo (grupo vinilo), grupo 1-propenilo, grupo 2-propenilo (grupo alilo) y grupo 1-metiletlenilo (grupo isopropenilo), que son grupos alqueno, y grupo etinilo, grupo 1-propinilo y grupo 2-propinilo (grupo propargilo), que son grupos alquinilo. El número de átomos de carbono del grupo hidrocarburo insaturado de cadena es preferentemente de 2 a 4.

Los ejemplos de los grupos hidrocarburo insaturados cíclicos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono incluyen grupo ciclopentadienilo, grupo norbornilo, grupo fenilo, grupo naftilo, grupo indenilo, grupo azulenilo, grupo fenantrilo y grupo antracenilo, que son grupos hidrocarburo insaturados cíclicos, grupo 3-metilfenilo (grupo m-tolilo), grupo 4-metilfenilo (grupo p-tolilo), grupo 4-etilfenilo, grupo 4-t-butilfenilo, grupo 4-ciclohexilfenilo, grupo bifeniilo, grupo 3,4-dimetilfenilo, grupo 3,5-dimetilfenilo y grupo 2,4,6-trimetilfenilo (grupo mesitilo), que son grupos en los que un átomo de hidrógeno de un grupo hidrocarburo insaturado cíclico está sustituido con un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y grupo bencilo y grupo cumilo grupo, que son grupos en los que un átomo de hidrógeno de un grupo hidrocarburo de cadena lineal o un grupo hidrocarburo saturado ramificado está sustituido con un grupo hidrocarburo saturado cíclico o un grupo hidrocarburo insaturado cíclico que tiene de 3 a 19 átomos de carbono. El número de

átomos de carbono del grupo hidrocarburo insaturado cíclico es preferentemente de 6 a 10.

Los ejemplos de los grupos alquileo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupo metileno, grupo etileno, grupo dimetilmileno (grupo isopropilideno), grupo etilmileno, grupo 1-metiletileno, grupo 2-metiletileno, grupo 1,1-dimetiletileno, grupo 1,2-dimetiletileno y grupo n-propileno. El número de átomos de carbono del grupo alquileo es preferentemente de 1 a 6.

Los ejemplos de los grupos arileno que tienen de 6 a 20 átomos de carbono incluyen grupo o-fenileno, grupo m-fenileno, grupo p-fenileno y grupo 4,4'-bifenilileno. El número de átomos de carbono del grupo arileno es preferentemente de 6 a 12.

Los ejemplos de los grupos que contienen silicio incluyen grupos alquilsililo, tales como grupo trimetilsililo, grupo trietilsililo, grupo t-butildimetilsililo y grupo triisopropilo, grupos arilsililo, tales como grupo dimetilfenilsililo, grupo metildifenilsililo y grupo t-butildifenilsililo, grupo pentametildisilanilo y grupo trimetilsililmetilo, siendo todos estos grupos en los que un átomo de carbono en un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono está sustituido con un átomo de silicio. El número de átomos de carbono del grupo alquilsililo es preferentemente de 1 a 10 y el número de átomos de carbono del grupo arilsililo es preferiblemente de 6 a 18.

Los ejemplos de los grupos que contienen nitrógeno incluyen grupo amino, grupo nitro y grupo N-morfolinilo e incluyen grupo dimetilamino, grupo dietilamino, grupo dimetilaminometilo, grupo ciano, grupo pirrolidinilo, grupo piperidinilo y grupo piridinilo, que son grupos en los que, en los grupos hidrocarburo mencionados anteriormente que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o grupos que contienen silicio, una unidad de estructura de =CH- está sustituida con un átomo de nitrógeno, una unidad de estructura de -CH<sub>2</sub>- está sustituida con un átomo de nitrógeno al que se ha enlazado un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o una unidad de estructura de -CH<sub>3</sub>- está sustituida con un átomo de nitrógeno o un grupo nitrilo al que se ha enlazado un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Como grupo que contiene nitrógeno, resultan preferibles un grupo dimetilamino y un grupo N-morfolinilo.

Los ejemplos de los grupos que contienen oxígeno incluyen grupo hidroxilo e incluyen grupo metoxi, grupo etoxi, grupo t-butoxi, grupo fenoxi, grupo trimetilsiloxi, grupo metoxietoxi, grupo hidroximetilo, grupo metoximetilo, grupo etoximetilo, grupo t-butoximetilo, grupo 1-hidroxietilo, grupo 1-metoxietilo, grupo 1-etoxietilo, grupo 2-hidroxietilo, grupo 2-metoxietilo, grupo 2-etoxietilo, grupo n-2-oxabutileno, grupo n-2-oxapentileno, grupo n-3-oxapentileno, grupo aldehído, grupo acetilo, grupo propionilo, grupo benzoilo, grupo trimetilsililcarbonilo, grupo carbamoilo, grupo metilaminocarbonilo, grupo carboxilo, grupo metoxicarbonilo, grupo carboximetilo, grupo etocarboximetilo, grupo carbamoilmetilo, grupo furanilo y grupo piranilo, que son grupos en los que, en los grupos hidrocarburo mencionados anteriormente que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos que contienen silicio o grupos que contienen nitrógeno, una unidad de estructura de -CH<sub>2</sub>- está sustituida con un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo o una unidad de estructura de -CH<sub>3</sub>- está sustituida con un átomo de oxígeno al que se ha enlazado un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Como grupo que contiene oxígeno, resulta preferible un grupo metoxi.

Los ejemplos de los átomos de halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo, que son elementos del Grupo 17.

Los ejemplos de los grupos que contienen halógeno incluyen grupo trifluorometilo, grupo tribromometilo, grupo pentafluoroetilo y grupo pentafluorofenilo, que son grupos en los que, en los grupos hidrocarburo mencionados anteriormente que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos que contienen silicio, grupos que contienen nitrógeno o grupos que contienen oxígeno, un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno.

Q se selecciona de un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un ligando aniónico y un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, en una combinación de los mismos o diferentes tipos.

Los detalles del átomo de halógeno y el grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono son tal como se han descrito anteriormente. Cuando Q es un átomo de halógeno, este es preferentemente un átomo de cloro. Cuando Q es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, el número de átomos de carbono del grupo hidrocarburo es preferentemente de 1 a 7.

Los ejemplos de los ligandos aniónicos incluyen grupos alcoxi, tales como grupo metoxi, grupo t-butoxi y grupo fenoxi, grupos carboxilato, tales como acetato y benzoato, y grupos sulfonato, tales como mesilato y tosilato.

Los ejemplos de ligandos neutros capaces de coordinarse con un par solitario de electrones incluyen compuestos de organofósforo, tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilmetilfosfina, y compuestos de éter, tales como tetrahidrofurano, éter de dietilo, dioxano y 1,2-dimetoxietano. j es un número entero de 1 a 4 y es preferentemente 2.

(R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup>)

R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son, cada uno, un grupo arilo o un grupo arilo sustituido y, cuando ambos son grupos arilo sustituidos, estos

pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Los ejemplos de los grupos arilo incluyen grupo fenilo, grupo 1-naftilo, grupo 2-naftilo, grupo antraceno, grupo fenantrenilo, grupo tetraceno, grupo crisenilo, grupo pirenilo, grupo indenilo, grupo azuleno, grupo pirrolilo, grupo piridilo, grupo furanilo y grupo tiofenilo, que son sustituyentes derivados de compuestos aromáticos. Como grupo arilo, resultan preferibles un grupo fenilo y un grupo 2-naftilo.

Los ejemplos de los compuestos aromáticos incluyen benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, tetraceno, crisenilo, pireno, indeno, azuleno, pirrol, piridina, furano y tiofeno, que son hidrocarburos aromáticos y compuestos aromáticos heterocíclicos.

Los ejemplos de los grupos arilo sustituidos incluyen grupos en los que uno o más átomos de hidrógeno que poseen los grupos arilo anteriores están, cada uno, sustituidos con un sustituyente seleccionado de un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno y los ejemplos específicos de los mismos incluyen grupo 3-metilfenilo (grupo m-tolilo), grupo 4-metilfenilo (grupo p-tolilo), grupo 3-etilfenilo, grupo 4-etilfenilo, grupo 3,4-dimetilfenilo, grupo 3,5-dimetilfenilo, grupo bifenililo, grupo 4-(trimetilsilil)fenilo, grupo 4-aminofenilo, grupo 4-(dimetilamino)fenilo, grupo 4-(dietilamino)fenilo, grupo 4-morfolinilfenilo, grupo 4-metoxifenilo, grupo 4-etoxifenilo, grupo 4-fenoxifenilo, grupo 3,4-dimetoxifenilo, grupo 3,5-dimetoxifenilo, grupo 3-metil-4-metoxifenilo, grupo 3,5-dimetil-4-metoxifenilo, grupo 3-(trifluorometil)fenilo, grupo 4-(trifluorometil)fenilo, grupo 3-clorofenilo, grupo 4-clorofenilo, grupo 3-fluorofenilo, grupo 4-fluorofenilo, grupo 5-metilnaftilo y grupo 2-(6-metil)piridilo.

#### Grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones

Al menos uno de  $R^{13}$  y  $R^{14}$  es un grupo arilo sustituido, siendo dicho grupo arilo sustituido un grupo arilo sustituido en el que uno o más átomos de hidrógeno de un grupo arilo están, cada uno, sustituidos con un sustituyente donador de electrones que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, en el que cuando el grupo arilo sustituido tiene una pluralidad de los sustituyentes donadores de electrones, estos sustituyentes donadores de electrones pueden ser iguales o diferentes entre sí, teniendo dicho grupo arilo sustituido opcionalmente un sustituyente que es un sustituyente distinto del sustituyente donador de electrones y se selecciona de un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno, en el que cuando el grupo arilo sustituido tiene una pluralidad de los sustituyentes, estos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí (denominándose también dicho grupo arilo sustituido como "grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones" en lo sucesivo en el presente documento).

El grupo donador de electrones que posee el grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones y que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2 se define e ilustra de la siguiente manera. La ecuación de Hammett es una regla general propuesta por L. P. Hammett en 1935 con el fin de analizar de manera cuantitativa la influencia de un sustituyente en una reacción o el equilibrio de un derivado de benceno. La validez de esta regla está ampliamente aceptada hoy en día. Como constante sustituyente determinada mediante la ecuación de Hammett, existe  $\sigma_p$  en el caso de sustitución en la posición para de un anillo de benceno y  $\sigma_m$  en el caso de sustitución en la posición meta de un anillo de benceno y estos valores se pueden hallar en una gran cantidad de literaturas comunes. Por ejemplo, en una literatura [Chem. Rev., 91, 165 (1991)] de Hansch y Taft, se ha realizado una descripción detallada de una gama extremadamente amplia de sustituyentes. Sin embargo, los valores de  $\sigma_p$  y  $\sigma_m$  descritos en estas literaturas a veces varían ligeramente dependiendo de la literatura, incluso en el caso de los mismos sustituyentes.

Con el fin de evitar tal confusión causada por circunstancias en la presente invención, los valores descritos en la Tabla 1 (páginas 168-175) de la literatura [Chem. Rev., 91, 165 (1991)] de Hansch y Taft se definen como las constantes de sustituyente  $\sigma_p$  y  $\sigma_m$  de la ecuación de Hammett, con respecto a los sustituyentes, siempre que se describan. En la presente invención, el grupo donador de electrones que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2 es un grupo donador de electrones que tiene una  $\sigma_p$  de no más de -0,2 en el caso en el que la posición para (posición 4) de un grupo fenilo está sustituida con el grupo donador de electrones, es un grupo donador de electrones que tiene una  $\sigma_m$  de no más de -0,2 en el caso en el que la posición meta (posición 3) de un grupo fenilo está sustituida con el grupo donador de electrones y es un grupo donador de electrones que tiene una  $\sigma_p$  de no más de -0,2 en el caso en el que la posición orto (posición 2) de un grupo fenilo está sustituida con el grupo donador de electrones o en el caso en el que la posición arbitraria de un grupo arilo distinto de un grupo fenilo está sustituida con el grupo donador de electrones.

Los ejemplos de los grupos donadores de electrones que tienen una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma_p$  o  $\sigma_m$  de no más de -0,2 incluyen grupos que contienen nitrógeno, tales como grupo p-amino (grupo 4-amino), grupo p-dimetilamino (grupo 4-dimetil-amino), grupo p-dietilamino (grupo 4-dietilamino) y grupo m-dietilamino (grupo 3-dietilamino), y grupos que contienen oxígeno, tales como grupo p-metoxi (grupo 4-metoxi) y grupo p-etoxi (grupo 4-etoxi). Los grupos donadores de electrones cuya constante de sustituyente de Hammett  $\sigma_p$  o  $\sigma_m$  definida en la presente invención no es de más de -0,2 no están limitados a los sustituyentes descritos en la Tabla 1 (páginas 168-

175) de la literatura [Chem. Rev., 91, 165 (1991)] de Hansch y Taft. Los sustituyentes cuya constante de sustituyente  $\sigma_p$  o  $\sigma_m$  medida basándose en la ecuación de Hammett se encontrará dentro del intervalo anterior se incluyen en los grupos donadores de electrones cuya constante de sustituyente de Hammett  $\sigma_p$  o  $\sigma_m$  definida en la presente invención no es de más de -0,2, incluso si los sustituyentes no se describen en la literatura anterior. Los ejemplos de tales sustituyentes incluyen grupo p-N-morfolinilo (grupo 4-N-morfolinilo) y grupo m-N-morfolinilo (grupo 3-N-morfolinilo).

Cuando el grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones tiene una pluralidad de sustituyentes donadores de electrones, estos sustituyentes donadores de electrones pueden ser iguales o diferentes entre sí. El grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones puede tener no solo el sustituyente donador de electrones, sino también un sustituyente seleccionado de un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno. Cuando el grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones tiene una pluralidad de los sustituyentes, estos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí. El total de las constantes de sustituyente de Hammett  $\sigma$  del sustituyente donador de electrones y el sustituyente contenido en un grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones es preferentemente de no más de -0,15. Los ejemplos de tales grupos arilo sustituidos incluyen grupo m,p-dimetoxifenilo (grupo 3,4-dimetoxifenilo), grupo p-(dimetilamino)-m-metoxifenilo (grupo 4-(dimetilamino)-3-metoxifenilo), grupo p-(dimetilamino)-m-metilfenilo (grupo 4-(dimetilamino)-3-metilfenilo), grupo p-metoxi-m-metilfenilo (grupo 4-metoxi-3-metilfenilo) y grupo p-metoxi-m,m-dimetilfenilo (grupo 4-metoxi-3,5-dimetilfenilo).

Los ejemplos de los grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, los grupos que contienen silicio, los grupos que contienen nitrógeno, los grupos que contienen oxígeno, los átomos de halógeno y los grupos que contienen halógeno, que pueden poseer el grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones, incluyen los ejemplos específicos mencionados anteriormente de estos átomos y sustituyentes.

Los ejemplos anteriores con respecto a la Fórmula [I] se aplican de manera similar también en la siguiente descripción de la presente memoria descriptiva. El presente solicitante ha estudiado seriamente una diversidad de compuestos de metaloceno reticulado. Como resultado, el presente solicitante ha hallado por primera vez que cuando al menos uno de  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en el compuesto (A) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [I] general es, en particular, un grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones que tiene uno o más sustituyentes donadores de electrones que tienen una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante se aumenta en la copolimerización de etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto (A) de metaloceno reticulado.

Se sabe que en la polimerización por coordinación de una olefina usando un catalizador de complejo organometálico, tal como el compuesto (A) de metaloceno reticulado de la presente invención, crece una cadena molecular del polímero de olefina resultante (reacción por crecimiento) y aumenta el peso molecular del polímero de olefina en virtud de la polimerización repetida de la olefina en un metal central del catalizador. Por otro lado, también se sabe que, en virtud de la disociación de una cadena molecular de un polímero de olefina de un metal central de un catalizador en una reacción denominada transferencia de cadena, se termina la reacción por crecimiento de la cadena molecular y, por lo tanto, se termina también el aumento del peso molecular del polímero de olefina. A partir de lo anterior, el peso molecular de un polímero de olefina se caracteriza por una relación entre la frecuencia de las reacciones por crecimiento y la frecuencia de las reacciones por transferencia de cadena inherentes a un catalizador de complejo organometálico para la producción del polímero de olefina. Es decir, existe la conexión de que a medida que se aumenta la relación entre la frecuencia de las reacciones por crecimiento y la frecuencia de las reacciones por transferencia de cadena, se aumenta el peso molecular del polímero de olefina resultante, mientras que a medida que se disminuye la relación, se disminuye el peso molecular.

En este caso, la frecuencia de las reacciones se puede estimar a partir de la energía de activación de la reacción y se cree que la frecuencia de las reacciones que tienen una energía de activación baja se puede considerar alta y, por otro lado, la frecuencia de las reacciones que tienen una energía de activación alta se puede considerar baja. En general, se sabe que la frecuencia de las reacciones por crecimiento en la polimerización de olefinas es suficientemente alta en comparación con la frecuencia de las reacciones por transferencia de cadena, es decir, la energía de activación de la reacción por crecimiento es suficientemente baja en comparación con la energía de activación de la reacción por transferencia de cadena. Por consiguiente, se supone que el valor (denominado " $\Delta E_c$ " en lo sucesivo en el presente documento) obtenido mediante la resta de la energía de activación de la reacción por crecimiento de la energía de activación de la reacción por transferencia de cadena se vuelve positivo y, a medida que se aumenta este valor, la frecuencia de las reacciones por crecimiento se aumenta en comparación con la frecuencia de las reacciones por transferencia de cadena y, como resultado, se aumenta el peso molecular del polímero de olefina resultante. La validez de la suposición del peso molecular del polímero de olefina llevada a cabo así se ha respaldado con los resultados de los cálculos de, por ejemplo, Laine y col. [Organometallics, 30, 1350 (2011)].

Se supone que cuando al menos uno de  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en el compuesto (A) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [I] general es, en particular, un grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones que tiene uno o más sustituyentes donadores de electrones que tienen una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$

de no más de -0,2, se aumenta el  $\Delta E_c$  anterior y, en la copolimerización de etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto (A) de metaloceno reticulado, se aumenta el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante.

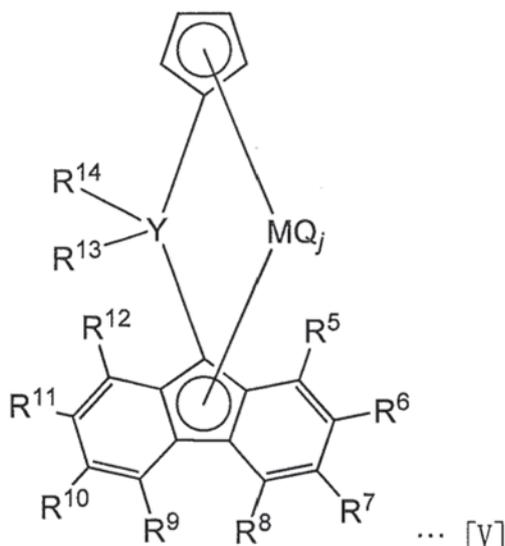
5 El catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto (A) de metaloceno reticulado se caracteriza también por que su capacidad de respuesta al hidrógeno es alta en el caso en el que el etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono se copolimerizan en presencia del catalizador. Es decir, el catalizador presenta rendimiento para disminuir en gran medida el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante mediante la introducción de una pequeña cantidad de hidrógeno en el reactor de polimerización. Tal rendimiento se define mediante una relación entre el peso molecular de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina producido en la polimerización con adición de hidrógeno y el peso molecular del mismo en la polimerización sin adición de hidrógeno. Un valor menor de la relación de peso molecular significa una disminución mayor en el peso molecular en la polimerización con adición de hidrógeno y, con esto, resulta posible considerar el catalizador de polimerización de olefinas como un catalizador de polimerización que tiene una alta capacidad de respuesta al hidrógeno. La relación de peso molecular se puede reemplazar por una relación de viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) o una relación de caudal de fusión (MFR) que se convierte en un índice sustituto.

20 El presente solicitante ha estudiado seriamente una diversidad de compuestos de metaloceno reticulado y, como resultado, el presente solicitante ha hallado por primera vez que cuando al menos uno de  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en el compuesto (A) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [I] general es, en particular, un grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones que tiene uno o más sustituyentes donadores de electrones que tienen una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante se disminuye en gran medida mediante la introducción de una pequeña cantidad de hidrógeno en la copolimerización de etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto (A) de metaloceno reticulado.

30 Se sabe que en la polimerización por coordinación de una olefina usando un catalizador de complejo organometálico, tal como el compuesto (A) de metaloceno reticulado, una cadena molecular de polímero en un metal central del catalizador se disocia mediante la reacción con hidrógeno y se termina una reacción por crecimiento de la cadena molecular. En el caso en el que la frecuencia de la reacción con hidrógeno y la frecuencia de la reacción por crecimiento se comparan entre sí, un valor mayor de la relación de frecuencia se puede considerar una mayor capacidad de respuesta al hidrógeno. Si la frecuencia de las reacciones se estima a partir de la energía de activación de la reacción de acuerdo con la estimación mencionada anteriormente, se supone que el valor (denominado " $\Delta E_H$ " en lo sucesivo en el presente documento) obtenido mediante la resta de la energía de activación de la reacción por crecimiento de la energía de activación de la reacción con hidrógeno se vuelve positivo y, a medida que se disminuye este valor, la frecuencia de las reacciones con hidrógeno es mayor en comparación con la frecuencia de las reacciones por crecimiento, es decir, se presenta una mayor capacidad de respuesta al hidrógeno.

40 Se supone que cuando al menos uno de  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en el compuesto (A) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [I] general es, en particular, un grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones que contiene un sustituyente donador de electrones que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, se disminuye el  $\Delta E_H$  anterior y, en la copolimerización de etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto (A) de metaloceno reticulado, el peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante se disminuye en gran medida mediante la introducción de una pequeña cantidad de hidrógeno.

50 En el compuesto (A) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [I] general,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son todos preferentemente átomos de hidrógeno. Tal compuesto (A-1) de metaloceno reticulado se representa mediante la siguiente Fórmula [V] general.

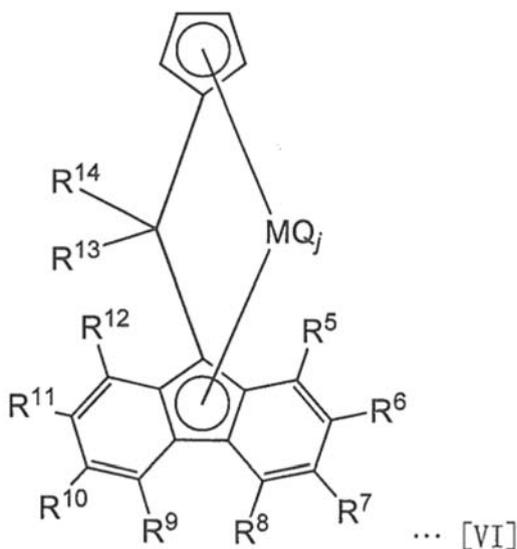


En la Fórmula [V], las definiciones, etc. de Y, M, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, Q y j son tal como se han descrito anteriormente.

5 El compuesto (A-1) de metaloceno reticulado tiene las ventajas de que el proceso de producción se simplifica, que el coste de producción se reduce y que el coste de producción del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se reduce con el tiempo mediante el uso de este compuesto de metaloceno reticulado, en comparación con un compuesto de la Fórmula [I] general en el que uno o más de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> están sustituidos con sustituyentes distintos de un átomo de hidrógeno.

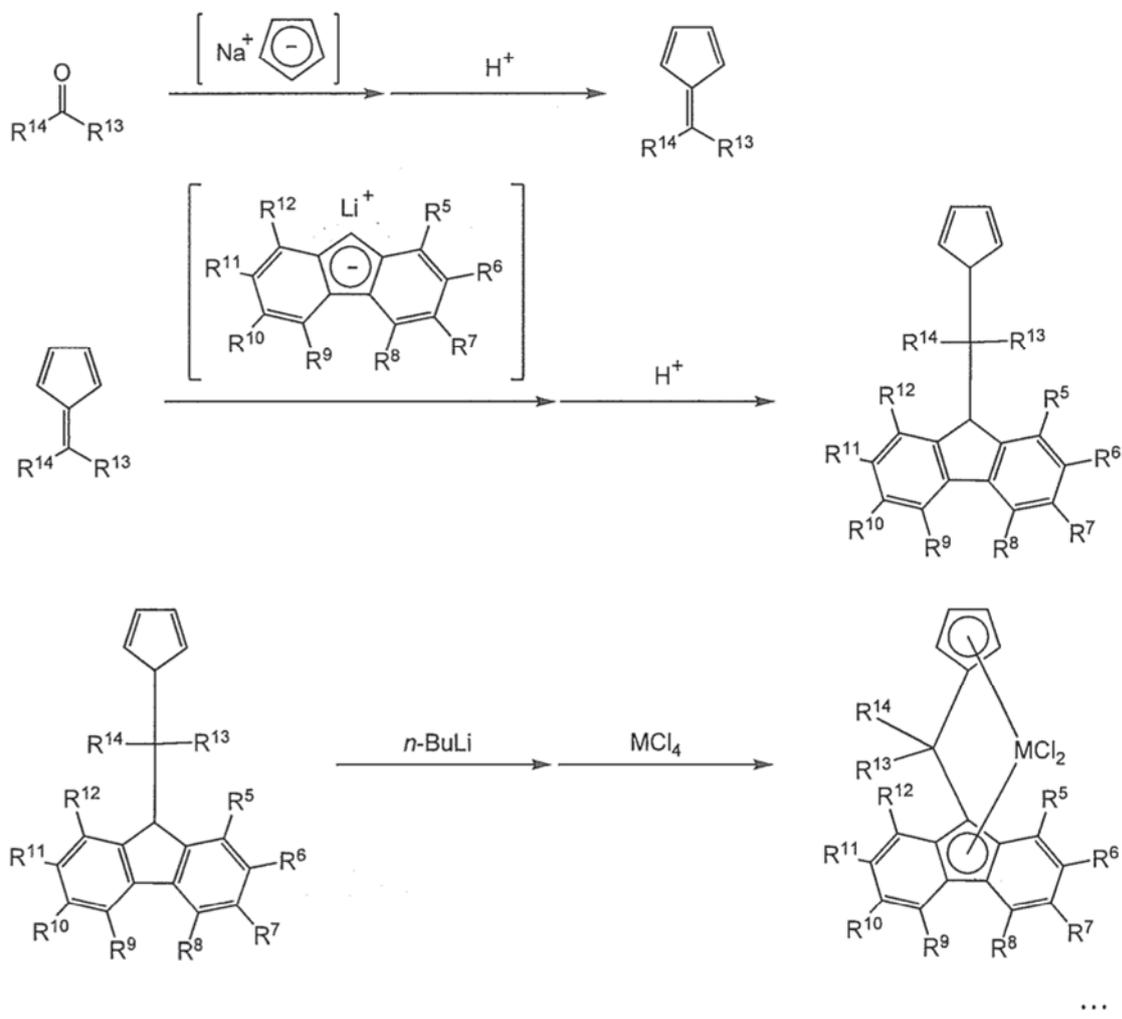
10 Además, cuando el etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono se copolimerizan en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto (A-1) de metaloceno reticulado, también se obtienen las ventajas de potenciación de la actividad de polimerización y potenciación del peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante. Además, también se obtiene la ventaja de potenciación de la capacidad de copolimerización de  $\alpha$ -olefina (reactividad de  $\alpha$ -olefina con etileno).

15 En el compuesto (A-1) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [V] general, Y es más preferentemente un átomo de carbono. Tal compuesto (A-2) de metaloceno reticulado se representa mediante la siguiente Fórmula [VI] general.



20 En la Fórmula [VI], las definiciones, etc. de M, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, Q y J son tal como se han descrito anteriormente.

25 El compuesto (A-2) de metaloceno reticulado se puede sintetizar mediante, por ejemplo, tal proceso sencillo representado mediante la siguiente Fórmula [VII].



En la Fórmula [VII], las definiciones, etc. de M, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son tal como se han descrito anteriormente.

5

En la Fórmula [VII], al menos uno de R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> es el grupo arilo sustituido que contiene un grupo donador de electrones, en concreto, un grupo arilo sustituido que tiene uno o más sustituyentes donadores de electrones que tienen una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, en el que cuando el grupo arilo sustituido tiene una pluralidad de los sustituyentes donadores de electrones, estos sustituyentes donadores de electrones pueden ser iguales o diferentes entre sí y este puede tener no solo el sustituyente donador de electrones, sino también un sustituyente seleccionado de un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno, en el que cuando el grupo arilo sustituido tiene una pluralidad de los sustituyentes, estos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí. Una diversidad de cetonas representadas mediante la Fórmula R<sup>13</sup>-C(=O)-R<sup>14</sup> general y que cumplen con tales condiciones están disponibles en el mercado a partir de fabricantes de reactivos comunes y, por lo tanto, resulta fácil obtener materias primas del compuesto (A-2) de metaloceno reticulado. Incluso si tales cetonas no están en el mercado, las cetonas se pueden sintetizar fácilmente mediante, por ejemplo, un proceso [Heterocycles, 40, 79 (1995)] de Olah y col. Por tanto, el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado tiene las ventajas de que el proceso de producción es sencillo y fácil, que el coste de producción se reduce y que el coste de producción del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se reduce con el tiempo mediante el uso de este compuesto de metaloceno reticulado, en comparación con un compuesto de la Fórmula [V] general en el que Y se selecciona de un átomo de silicio, un átomo de germanio y un átomo de estaño. Además, cuando el etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono se copolimerizan en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado, también se obtienen las ventajas de potenciación adicional de la actividad de polimerización y potenciación adicional del peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante. Además, también se obtiene la ventaja de potenciación adicional de la capacidad de copolimerización de  $\alpha$ -olefina (reactividad de  $\alpha$ -olefina con etileno).

25

En el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VI] general, los sustituyentes donadores de electrones contenidos en R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son, cada uno, un grupo seleccionado de un grupo que contiene

30

nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno. Estos sustituyentes tienen una  $\sigma$  particularmente baja de la ecuación de Hammett y ejercen grandes efectos, en particular, en la resolución de los problemas (1) y (2) entre los problemas a resolver mediante la presente invención.

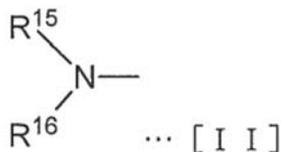
5 En el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VI] general,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son preferentemente los mismos grupos arilo sustituidos que contienen, como sustituyente donador de electrones, un grupo seleccionado de un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno. En virtud de esto, las ventajas obtenidas son que el proceso de síntesis se simplifica, que el coste de producción se reduce y que el coste de producción del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se reduce con el tiempo mediante el uso de este compuesto de metaloceno reticulado.

10 En el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VI] general,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son todavía más preferentemente los mismos grupos fenilo sustituidos que contienen, como sustituyente donador de electrones, un grupo seleccionado de un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno. Por ejemplo, cuando la síntesis se lleva a cabo de acuerdo con tal proceso, tal como se muestra en la Fórmula [VII] mencionada anteriormente, las ventajas obtenidas son que la obtención de materias primas resulta fácil porque diversas benzofenonas, que son materias primas, están disponibles en el mercado a partir de fabricantes de reactivos comunes, que el proceso de producción se simplifica, que el coste de producción se reduce y que el coste de producción del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se reduce con el tiempo mediante el uso de este compuesto de metaloceno reticulado.

15 Los ejemplos de los grupos fenilo sustituidos que contienen, como sustituyente donador de electrones, un grupo seleccionado de un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno incluyen grupo o-aminofenilo (grupo 2-aminofenilo), grupo p-aminofenilo (grupo 4-aminofenilo), grupo o-(dimetilamino)fenilo (grupo 2-(dimetilamino)fenilo), grupo p-(dimetilamino)fenilo (grupo 4-(dimetilamino)fenilo), grupo o-(dietilamino)fenilo (grupo 2-(dietilamino)fenilo), grupo p-(dietilamino)fenilo (grupo 4-(dietilamino)fenilo), grupo m-(dietilamino)fenilo (grupo 3-(dietilamino)fenilo), grupo o-metoxifenilo (grupo 2-metoxifenilo), grupo p-metoxifenilo (grupo 4-metoxifenilo), grupo o-etoxifenilo (grupo 2-etoxifenilo), grupo p-etoxifenilo (grupo 4-etoxifenilo), grupo o-N-morfolinilfenilo (grupo 2-N-morfolinilfenilo), grupo p-N-morfolinilfenilo (grupo 4-N-morfolinilfenilo), grupo m-N-morfolinilfenilo (grupo 3-N-morfolinilfenilo), grupo o,p-dimetoxifenilo (grupo 2,4-dimetoxifenilo), grupo m,p-dimetoxifenilo (grupo 3,4-dimetoxifenilo), grupo p-(dimetilamino)-m-metoxifenilo (grupo 4-(dimetilamino)-3-metoxifenilo), grupo p-(dimetilamino)-m-metilfenilo (grupo 4-(dimetilamino)-3-metilfenilo), grupo p-metoxi-m-metilfenilo (grupo 4-metoxi-3-metilfenilo) y grupo p-metoxi-m,m-dimetilfenilo (grupo 4-metoxi-3,5-dimetilfenilo).

20 En el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VI] general,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son mucho más preferentemente los mismos grupos fenilo sustituidos que contienen, como sustituyente donador de electrones, un grupo seleccionado de un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a un átomo de carbono, tal como el Y. Por ejemplo, cuando la síntesis se lleva a cabo de acuerdo con tal proceso, tal como se muestra en la Fórmula [VII] mencionada anteriormente, las ventajas obtenidas son que la síntesis se facilita, que el proceso de producción se simplifica y que el coste de producción se reduce y el coste de producción del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se reduce con el tiempo mediante el uso de este compuesto de metaloceno reticulado, en comparación con el caso en el que la posición orto se sustituye con el sustituyente.

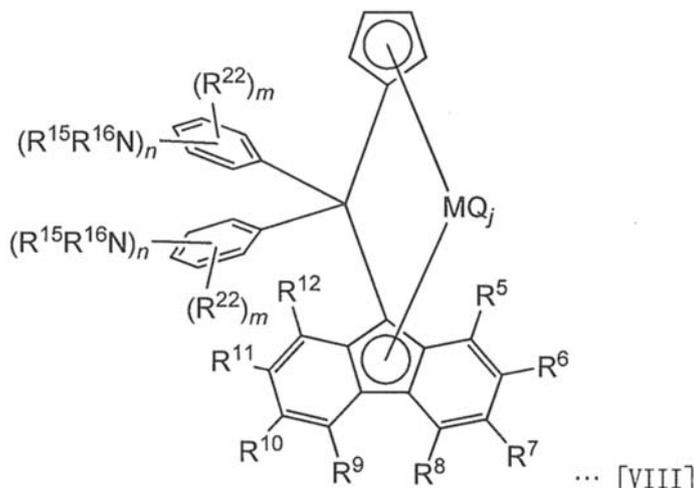
25 Cuando  $R^{13}$  y  $R^{14}$  en el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VI] general son los mismos grupos fenilo sustituidos que contienen, como sustituyente donador de electrones, el grupo que contiene nitrógeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a un átomo de carbono, tal como el Y, el grupo que contiene nitrógeno es más preferentemente un grupo representado mediante la siguiente Fórmula [II] general.



35 En la Fórmula [II],  $R^{15}$  y  $R^{16}$  son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene oxígeno y un grupo que contiene halógeno, pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo y una línea trazada en el lado derecho de N representa el enlace al grupo fenilo.

40 Los ejemplos de los grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, los grupos que contienen silicio, los grupos que contienen oxígeno y los grupos que contienen halógeno, tales como  $R^{15}$  y  $R^{16}$ , incluyen los ejemplos específicos mencionados anteriormente de estos sustituyentes.

45 Tal compuesto (A-3) de metaloceno reticulado se representa mediante la siguiente Fórmula [VIII] general.



5 En la Fórmula [VIII], las definiciones, etc. de M, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, Q y j son tal como se han descrito anteriormente. R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>22</sup> son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí, los sustituyentes adyacentes de R<sup>5</sup> a R<sup>22</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup> es un grupo que contiene nitrógeno que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, en el que cuando una pluralidad de los grupos que contienen nitrógeno está presente, estos grupos que contienen nitrógeno pueden ser iguales o diferentes entre sí, n es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 0 a 4.

10 En el compuesto (A-3) de metaloceno reticulado, NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup> representado mediante la Fórmula [II] general mencionada anteriormente tiene una  $\sigma$  particularmente baja de la ecuación de Hammett y, por lo tanto, este compuesto ejerce grandes efectos, en particular, en la resolución de los problemas (1) y (2) entre los problemas a resolver mediante la presente invención.

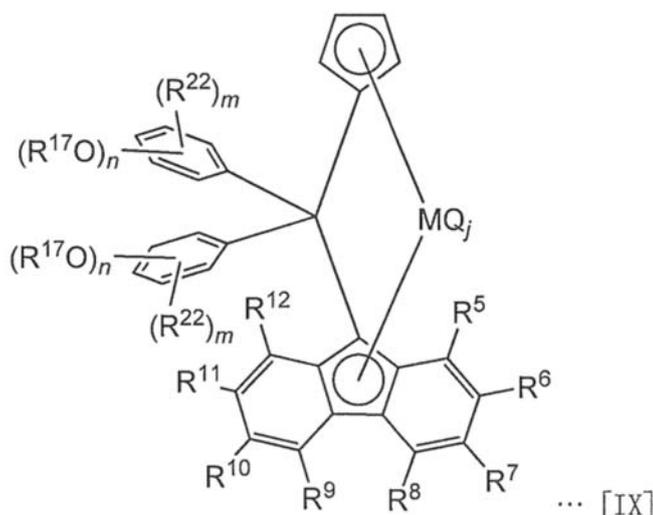
20 Cuando R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VI] general son los mismos grupos fenilo sustituidos que contienen, como sustituyente donador de electrones, el grupo que contiene oxígeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a un átomo de carbono, tal como el Y, el grupo que contiene oxígeno es más preferentemente un grupo representado mediante la siguiente Fórmula [III] general.



25 En la Fórmula [III], R<sup>17</sup> es un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene halógeno y una línea trazada en el lado derecho de O representa el enlace al grupo fenilo.

30 Los ejemplos de los grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, los grupos que contienen silicio, los grupos que contienen nitrógeno y los grupos que contienen halógeno, tales como R<sup>17</sup>, incluyen los ejemplos específicos mencionados anteriormente de estos sustituyentes.

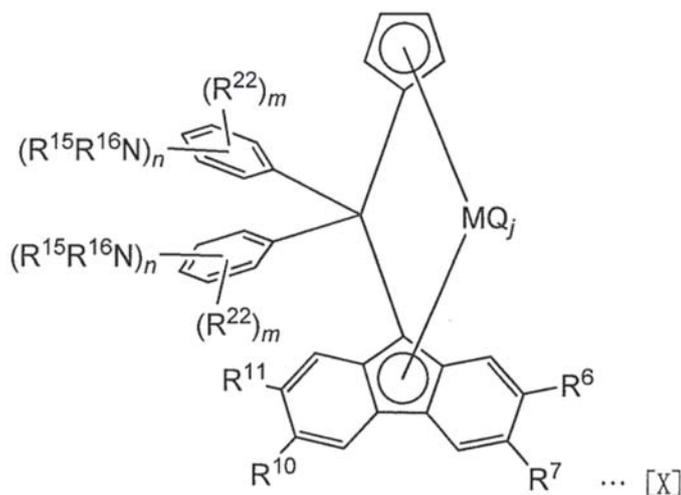
Tal compuesto (A-4) de metaloceno reticulado se representa mediante la siguiente Fórmula [IX] general.



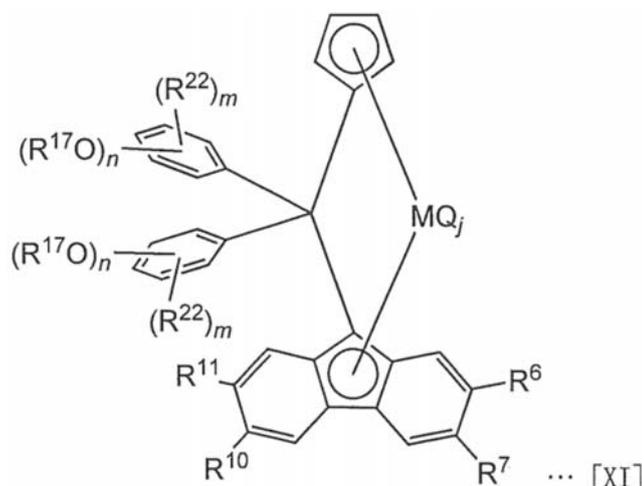
En la Fórmula [IX], las definiciones, etc. de M, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, Q y j son tal como se han descrito anteriormente. R<sup>17</sup> y R<sup>22</sup> son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí, los sustituyentes adyacentes de R<sup>5</sup> a R<sup>22</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, OR<sup>17</sup> es un grupo que contiene oxígeno que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, en el que cuando una pluralidad de los grupos que contienen oxígeno está presente, estos grupos que contienen oxígeno pueden ser iguales o diferentes entre sí, n es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 0 a 4.

En el compuesto (A-4) de metalloceno reticulado, OR<sup>17</sup> representado mediante la Fórmula [III] general mencionada anteriormente tiene una  $\sigma$  más baja de la ecuación de Hammett y, por lo tanto, este compuesto ejerce mayores efectos, en particular, en la resolución de los problemas (1) y (2) entre los problemas a resolver mediante la presente invención.

En el compuesto (A-3) de metalloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VIII] general o el compuesto (A-4) de metalloceno reticulado representado mediante la Fórmula [IX] general, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> son todos preferentemente átomos de hidrógeno. Tal compuesto (A-5) o (A-6) de metalloceno reticulado se representa mediante la siguiente Fórmula [X] o [XI] general, respectivamente.



En la Fórmula [X], las definiciones, etc. de M, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, Q y j son tal como se han descrito anteriormente. R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>22</sup> son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí, los sustituyentes adyacentes de R<sup>6</sup> a R<sup>22</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, NR<sup>15R16</sup> es un grupo que contiene nitrógeno que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, en el que cuando una pluralidad de los grupos que contienen nitrógeno está presente, estos grupos que contienen nitrógeno pueden ser iguales o diferentes entre sí, n es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 0 a 4.



En la Fórmula [XI], las definiciones, etc. de M, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, Q y j son tal como se han descrito anteriormente. R<sup>17</sup> y R<sup>22</sup> son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí, los sustituyentes adyacentes de R<sup>6</sup> a R<sup>22</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, OR<sup>17</sup> es un grupo que contiene oxígeno que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2, en el que cuando una pluralidad de los grupos que contienen oxígeno está presente, estos grupos que contienen oxígeno pueden ser iguales o diferentes entre sí, n es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 0 a 4.

Cuando se sintetiza de acuerdo con, por ejemplo, tal proceso, tal como se muestra mediante la Fórmula [VII] mencionada anteriormente, el compuesto (A-5) o (A-6) de metaloceno reticulado tiene las ventajas de que la síntesis se facilita, que el proceso de producción se simplifica, que el coste de producción se reduce y que el coste de producción del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se reduce con el tiempo mediante el uso de este compuesto de metaloceno reticulado, en comparación con un compuesto de la Fórmula [VIII] o [IX] general en el que uno o más de R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> son sustituyentes distintos de un átomo de hidrógeno o átomos de halógeno.

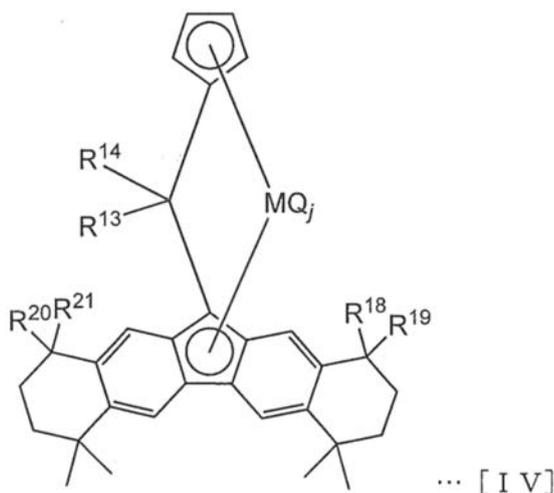
En el compuesto (A-5) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [X] general o el compuesto (A-6) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [XI] general, al menos dos de R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son, cada uno, más preferentemente un átomo o un sustituyente seleccionado de un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno. Cuando el etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono se copolimerizan en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto de metaloceno reticulado, se obtienen las ventajas de potenciación adicional de la actividad de polimerización y potenciación adicional del peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante.

En el compuesto (A-5) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [X] general o el compuesto (A-6) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [XI] general, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están y/o R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> están más preferentemente enlazados entre sí para formar un anillo. Cuando el etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono se copolimerizan en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto de metaloceno reticulado, se obtienen las ventajas de potenciación adicional de la actividad de polimerización y potenciación adicional del peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante. Además, también se obtiene la ventaja de potenciación adicional de la capacidad de copolimerización de  $\alpha$ -olefina (reactividad de  $\alpha$ -olefina con etileno).

En el compuesto (A-5) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [X] general o el compuesto (A-6) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [XI] general, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> están ambos más preferentemente enlazados entre sí para formar un anillo. El compuesto de metaloceno reticulado tiene las ventajas de que la síntesis se facilita, que el proceso de producción se simplifica, que el coste de producción se reduce y que el coste de producción del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se reduce con el tiempo mediante el uso de este compuesto de metaloceno reticulado, en comparación con el caso en el que solo uno de una combinación de R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> y una combinación de R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> en el compuesto (A-5) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [X] general o el compuesto (A-6) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [XI] general se enlaza para formar un anillo.

En el compuesto (A-5) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [X] general o el compuesto (A-6) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [XI] general, los anillos formados mediante el enlace de

- R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> entre sí y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> entre sí son, cada uno, más preferentemente un anillo de cinco elementos a siete elementos, en particular, un anillo de seis elementos. El compuesto de metaloceno reticulado tiene las ventajas de que la síntesis se facilita, que el proceso de producción se simplifica, que el coste de producción se reduce y que el coste de producción del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se reduce con el tiempo mediante el uso de este compuesto de metaloceno reticulado, en comparación con el caso en el que los anillos formados mediante el enlace de R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> entre sí y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> entre sí en el compuesto (A-5) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [X] general o el compuesto (A-6) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [XI] general son anillos distintos de los anillos de cinco elementos a siete elementos.
- 10 El compuesto (A-5) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [X] general o el compuesto (A-6) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [XI] general es más preferentemente un compuesto (A-7) de metaloceno reticulado representado mediante la siguiente Fórmula [IV] general.



- 15 En la Fórmula [IV], M es un átomo de titanio, un átomo de circonio o un átomo de hafnio, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se seleccionan, cada uno, del grupo fenilo sustituido que contiene un grupo que contiene nitrógeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a Y entre los grupos fenilo sustituidos descritos en la Fórmula [X] general y el grupo fenilo sustituido que contiene un grupo que contiene oxígeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a Y entre los grupos fenilo sustituidos descritos en la Fórmula [XI] general, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> son, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Q se selecciona de un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un ligando aniónico y un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, en una combinación de los mismos o diferentes tipos, y j es un número entero de 1 a 4.
- 20
- 25 Cuando el etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono se copolimerizan en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto (A-7) de metaloceno reticulado, se obtienen las ventajas de potenciación adicional de la actividad de polimerización y potenciación adicional del peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante. Además, también se obtiene la ventaja de potenciación adicional de la capacidad de copolimerización de  $\alpha$ -olefina (reactividad de  $\alpha$ -olefina con etileno).
- 30

- En el compuesto (A) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [I] general, el compuesto (A-1) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [V] general, el compuesto (A-2) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VI] general, el compuesto (A-3) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [VIII] general, el compuesto (A-4) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [IX] general, el compuesto (A-5) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [X] general, el compuesto (A-6) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [XI] general o el compuesto (A-7) de metaloceno reticulado representado mediante la Fórmula [IV] general, M es más preferentemente un átomo de hafnio. Cuando el etileno y uno o más monómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono se copolimerizan en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto de metaloceno reticulado anterior en el que M es un átomo de hafnio, se obtiene, en particular, la ventaja de potenciación drástica del aumento del peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante y de la capacidad de copolimerización de  $\alpha$ -olefina (reactividad de  $\alpha$ -olefina con etileno).
- 35
- 40

- 45 (Ejemplos y similares de los compuestos (A) de metaloceno reticulados)

Los ejemplos de tales compuestos (A) de metaloceno reticulados incluyen:

dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -fluorenil)]hafnio,



dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio,  
 5 dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,

y

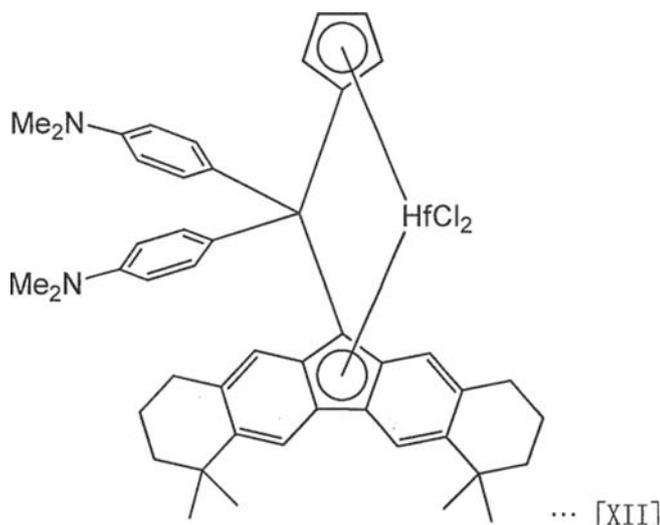
10 compuestos en los que un átomo de hafnio en los compuestos anteriores se reemplaza con un átomo de circonio o compuestos en los que los ligandos de cloro en los compuestos anteriores se reemplazan con grupos metilo.

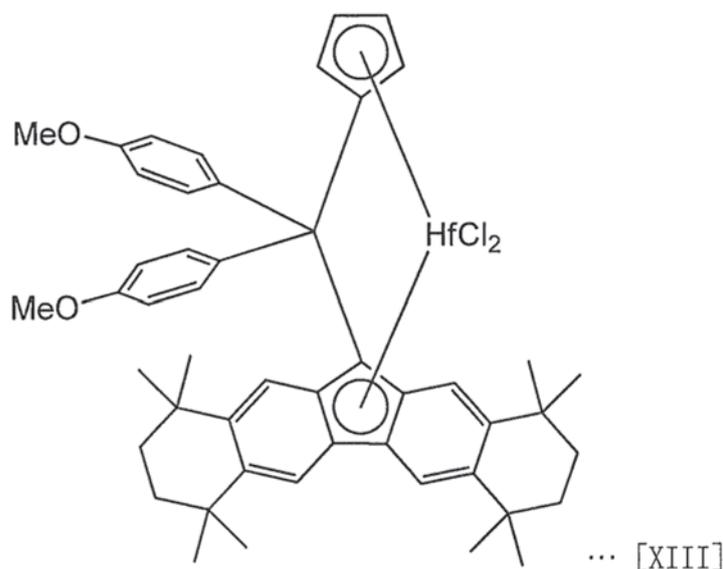
Sin embargo, el compuesto (A) de metaloceno reticulado no está limitado a estos ejemplos. Si se tienen que seleccionar los compuestos preferidos, se pueden mencionar

15 dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 20 dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio,  
 25 dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio,  
 dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio,  
 30 dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y  
 dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]circonio.

El  $\eta^5$ -tetrametiloctahidrobenzofluorenilo y el  $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenilo, que son, cada uno, una parte constituyente de los compuestos (A) de metaloceno reticulados, proporcionados como ejemplos, representan el grupo 4,4,7,7-tetrametil-(5a,5b,11a,12,12a- $\eta^5$ )-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrobenzo[b,h]fluorenilo y el grupo 1,1,4,4,7,7,10,10-  
 35 octametil-(5a,5b,11a,12,12a- $\eta^5$ )-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrobenzo[b,h]fluorenilo, respectivamente.

Por tanto, por ejemplo, el dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio representa una estructura de la siguiente Fórmula [XII] y el dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio representa una estructura de la siguiente Fórmula [XIII]. Una definición similar a esto se proporcionará también en la siguiente descripción de la  
 40 presente invención.





## &lt;Compuesto B&gt;

5 El catalizador de polimerización para su uso en la presente invención se caracteriza por comprender el compuesto (A) de metalloceno reticulado mencionado anteriormente y, además, se caracteriza por comprender el compuesto (A) de metalloceno reticulado y al menos un compuesto (B) seleccionado de un compuesto (B-1) organometálico, un oxicompu-

10 Como compuesto (B-1) organometálico, se usa, de manera específica, tal compuesto de un organometal del Grupo 1, Grupo 2, Grupo 12 o Grupo 13 de la tabla periódica, tal como se describe a continuación.

15 (B-1a) Compuesto de organoaluminio representado mediante la Fórmula  $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$  general

En la Fórmula anterior,  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, m es un número de  $0 < m \leq 3$ , n es un número de  $0 < n \leq 3$ , p es un número de  $0 < p \leq 3$ , q es un número de  $0 < q \leq 3$  y  $m+n+p+q=3$ .

20 Los ejemplos de tales compuestos incluyen:

tri-n-alkilaluminios, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio,

25 tri-alkilaluminios ramificados, tales como triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, tri-sec-butilaluminio,

tri-t-butilaluminio, tri-2-metilbutilaluminio, tri-3-metilhexilaluminio y tri-2-etilhexilaluminio,

tricioalquilaluminios, tales como triciclohexilaluminio y triciclooctilaluminio,

triarylaluminios, tales como trifenilaluminio y tri(4-metilfenil)aluminio,

hidruros de dialquilaluminio, tales como hidruro de diisopropilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio,

30 alquenilaluminios representados mediante la Fórmula  $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$  general, en los que x, y y z son números positivos y  $z \leq 2x$ , tales como isoprenilaluminio,

alcóxidos de alquilaluminio, tales como metóxido de isobutilaluminio y etóxido de isobutilaluminio,

alcóxidos de dialquilaluminio, tales como metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio y butóxido de dibutilaluminio,

35 sesquialcóxidos de alquilaluminio, tales como sesquietóxido de etilaluminio y sesquibutóxido de butilaluminio,

alquilaluminios parcialmente alcoxilados que tienen una composición promedia representada mediante la Fórmula  $R^{a_{2,5}}Al(OR^b)_{0,5}$  general o similares,

arilóxidos de alquilaluminio, tales como fenóxido de dietilaluminio y (2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de dietilaluminio,

haluros de dialquilaluminio, tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, bromuro de dietilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio,

40 sesquihaluros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio y sesquibromuro de etilaluminio,

alquilaluminios parcialmente halogenados, por ejemplo, dihaluros de alquilaluminio, tales como dicloruro de etilaluminio,

45 hidruros de dialquilaluminio, tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de dibutilaluminio,

dihidruros de alquilaluminio y otros alquilaluminios parcialmente hidrogenados, tales como dihidruro de etilaluminio

y dihidruro de propilaluminio, y alquilaluminios parcialmente alcoxilados y halogenados, tales como etoxicloruro de etilaluminio, butoxicloruro de butilaluminio y etoxibromuro de etilaluminio.

5 Además, también se pueden usar compuestos análogos a los compuestos representados mediante la Fórmula  $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$  general y, por ejemplo, se pueden mencionar compuestos de organoaluminio en los que dos o más compuestos de aluminio están enlazados a través de un átomo de nitrógeno. Los ejemplos específicos de tales compuestos incluyen  $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ .

10 (B-1b) Compuesto alquilado de complejo de metal del Grupo 1 de la tabla periódica y aluminio, estando dicho compuesto representado mediante la Fórmula  $M^2AIR^a_4$  general

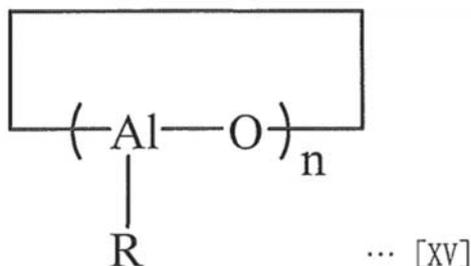
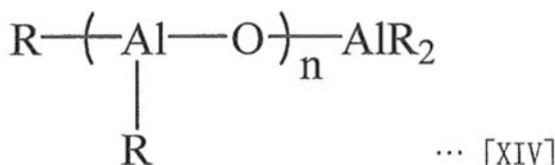
En la Fórmula anterior,  $M^2$  representa Li, Na o K y  $R^a$  representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Los ejemplos de tales compuestos incluyen  $LiAl(C_2H_5)_4$  y  $LiAl(C_7H_{15})_4$ .

(B-1c) Compuesto de dialquilo de metal del Grupo 2 o Grupo 12 de la tabla periódica, estando dicho compuesto representado mediante la Fórmula  $R^aR^bM^3$  general

20 En la Fórmula anterior,  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y  $M^3$  es Mg, Zn o Cd.

25 Como oxicompuerto (B-2) de organoaluminio, se puede usar tal como está el aluminoxano públicamente conocido hasta ahora. De manera específica, se puede mencionar un compuesto representado mediante la siguiente Fórmula [XIV] general y/o un compuesto representado mediante la siguiente Fórmula [XV] general:

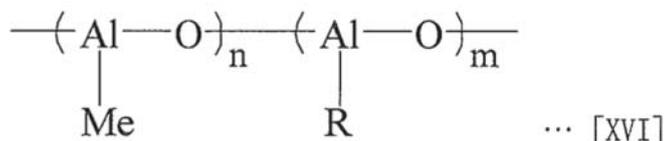


30 en los que R representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y n representa un número entero de 2 o mayor.

35 En particular, se utiliza el metilaluminoxano en el que R es un grupo metilo y n es 3 o mayor, preferentemente 10 o mayor. En estos aluminoxanos, puede estar contenida una pequeña cantidad de un compuesto de organoaluminio. Cuando la copolimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono se lleva a cabo a una temperatura alta en la presente invención, tal oxicompuerto de organoaluminio insoluble en benceno proporcionado como ejemplo en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 1990-78687 también se puede aplicar.

45 Además, un oxicompuerto de organoaluminio descrito en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 1990-167305, un aluminoxano que tiene dos o más tipos de grupos alquilo, que se describe en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 1990-24701 y publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 1991-103407, etc. también se puede utilizar preferentemente. El "oxicompuerto de organoaluminio insoluble en benceno", que se puede usar en la presente invención, es un compuesto que contiene un componente de Al soluble en benceno a 60 °C normalmente en una cantidad de no más del 10 %, preferentemente de no más del 5 %, particular y preferentemente de no más del 2 %, en términos de átomo de Al, y este es insoluble o ligeramente soluble en benceno.

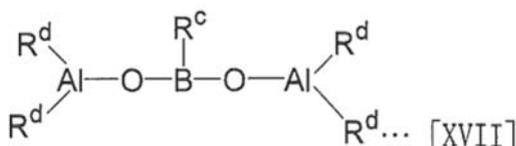
50 Como oxicompuerto (B-2) de organoaluminio, también se puede mencionar tal metilaluminoxano modificado representado mediante la siguiente Fórmula [XVI] general o similares.



5 En esta Fórmula, R representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y m y n representan, cada uno, de manera independiente, un número entero de 2 o mayor.

10 Este metilaluminoxano modificado se prepara mediante el uso de trimetilaluminio y un alquilaluminio distinto del trimetilaluminio. Tal compuesto se denomina, en general, MMAO. Tal MMAO se puede preparar mediante los procesos mencionados en la patente estadounidense n.º 4.960.878 y la patente estadounidense n.º 5.041.584. Además, un compuesto preparado mediante el uso de trimetilaluminio y triisobutilaluminio y que tiene un grupo isobutilo, tal como R, también está disponible en el mercado a través de Tosoh Finechem Corporation, etc. con el nombre de MMAO o TMAO. Tal MMAO es un aluminoxano que se ha mejorado en cuanto a la solubilidad en diversos disolventes y la estabilidad en almacenamiento y, de manera específica, este se disuelve en hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos alicíclicos de manera diferente de un compuesto que es insoluble o ligeramente soluble en benceno entre los compuestos representados mediante las Fórmulas [XIV] y [XV] anteriores.

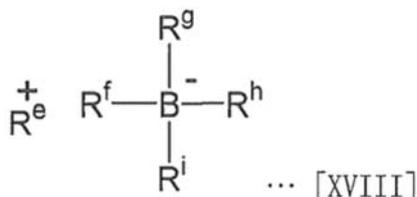
15 Como oxicompuento (B-2) de organoaluminio, también se puede mencionar un oxicompuento de organoaluminio que contiene boro y está representado mediante la siguiente Fórmula [XVII] general.



20 En esta Fórmula, R<sup>c</sup> representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los varios <sup>d</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

25 Como compuesto (B-3) que reacciona con el compuesto (A) de metalloceno reticulado para formar un par iónico (a veces denominado "compuesto iónico ionizante" o "compuesto iónico" simplemente en lo sucesivo en el presente documento), se pueden mencionar un ácido de Lewis, un compuesto iónico, un compuesto de borano, un compuesto de carborano, etc. descritos en las publicaciones de patentes japonesas abiertas a inspección pública n.º 1989-501950, 1989-502036, 1991-179005, 1991-179006, 1991-207703 y 1991-207704 y la patente estadounidense n.º 5.321.106, etc. Además, también se pueden mencionar un compuesto de heteropoli y un compuesto de isopoli. Sin embargo, el oxicompuento (B-2) de organoaluminio descrito anteriormente no está incluido.

30 Un compuesto iónico ionizante usado preferentemente en la presente invención es un compuesto de boro representado mediante la siguiente Fórmula [XVIII] general.



40 En esta Fórmula, R<sup>e+</sup> es H<sup>+</sup>, catión de carbenio, catión de oxonio, catión de amonio, catión de fosfonio, catión de cicloheptiltrienuilo, catión de ferroceno que contiene un metal de transición o similares. R<sup>f</sup> a R<sup>i</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí y, cada uno, es un sustituyente seleccionado de un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno, preferentemente un grupo arilo sustituido.

45 Los ejemplos específicos de los cationes de carbenio incluyen cationes de carbenio trisustituidos, tales como catión de trifenilcarbenio, catión de tris(4-metilfenil)carbenio y catión de tris(3,5-dimetilfenil)carbenio.

50 Los ejemplos específicos de los cationes de amonio incluyen cationes de amonio sustituidos con trialquilo, tales como catión de trimetilamonio, catión de trietilamonio, catión de tri(n-propil)amonio, catión de triisopropilamonio, catión de tri(n-butil)amonio y catión de triisobutilamonio, cationes de N,N-dialquilanilinio, tales como catión de N,N-dimetilanilinio,

catión de N,N-dietilanilinio y catión de N,N-2,4,6-pentametilanilinio, y cationes de dialquilamonio, tales como catión de diisopropilamonio y catión de dicitlohexilamonio.

5 Los ejemplos específicos de los cationes de fosfonio incluyen cationes de triarilfosfonio, tales como catión de trifenilfosfonio, catión de tris(4-metilfenil)fosfonio y catión de tris(3,5-dimetilfenil)fosfonio.

Como R<sup>e+</sup>, el catión de carbenio, el catión de amonio o similares resultan preferibles y el catión de trifenilcarbenio, el catión de N,N-dimetilanilinio o el catión de N,N-dietilanilinio resultan particularmente preferibles entre los ejemplos específicos anteriores.

10 Los ejemplos de compuestos que contienen catión de carbenio, entre los compuestos iónicos ionizantes usados preferentemente en la presente invención, incluyen tetrafenilborato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-di(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tris(4-metilfenil)carbenio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de tris(3,5-dimetilfenil)carbenio.

15 Los ejemplos de compuestos que contienen catión de amonio sustituido con trialquilo, entre los compuestos iónicos ionizantes usados preferentemente en la presente invención, incluyen tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(4-metilfenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(2-metilfenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[4-(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-di(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2-metilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de dioctadecilmetilamonio, tetraquis(4-metilfenil)borato de dioctadecilmetilamonio, tetraquis(4-metilfenil)borato de dioctadecilmetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilmetilamonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de dioctadecilmetilamonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de dioctadecilmetilamonio, tetraquis[4-(trifluorometil)fenil]borato de dioctadecilmetilamonio, tetraquis[3,5-di(trifluorometil)fenil]borato de dioctadecilmetilamonio y dioctadecilmetilamonio.

20 25 30 Los ejemplos de compuestos que contienen catión de N,N-dialquilanilinio, entre los compuestos iónicos ionizantes usados preferentemente en la presente invención, incluyen tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-di(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetraquis[3,5-di(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dietilanilinio, tetrafenilborato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio.

35 40 Los ejemplos de compuestos que contienen catión de dialquilamonio, entre los compuestos iónicos ionizantes usados preferentemente en la presente invención, incluyen tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-n-propilamonio y tetrafenilborato de dicitlohexilamonio.

Además, los compuestos iónicos desvelados (publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2004-51676) mediante el presente solicitante también se pueden emplear sin ninguna restricción.

45 El compuesto (B-3) iónico anterior se puede usar de manera individual o en forma de mezcla de dos o más tipos.

Como compuesto (B-1) organometálico, resultan preferibles el trimetilaluminio, trietilaluminio y triisobutilaluminio, que se pueden obtener fácilmente debido a productos comerciales. De estos, el triisobutilaluminio, que es fácil de manipular, resulta particularmente preferible.

50 Como oxicompuento (B-2) de organoaluminio, resultan preferibles el metilaluminoxano y el MMAO, que se pueden obtener fácilmente debido a productos comerciales, dicho MMAO preparado mediante el uso de trimetilaluminio y triisobutilaluminio. De estos, el MMAO, que se ha mejorado en cuanto a la solubilidad en diversos disolventes y la estabilidad en almacenamiento, resulta particularmente preferible.

55 Como compuesto (B-3) que reacciona con el compuesto (A) de metaloceno reticulado para formar un par iónico, resultan preferibles el tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio y el tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio porque estos se pueden obtener fácilmente como productos comerciales y contribuyen en gran medida a la potenciación de la actividad de polimerización.

60 Como al menos un compuesto (B) seleccionado de los compuestos (B-1) a (B-3), una combinación de triisobutilaluminio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio y una combinación de triisobutilaluminio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio resultan particularmente preferibles porque la actividad de polimerización se potencia en gran medida.

65 <Vehículo (C)>

En la presente invención, se puede usar un vehículo (C) como constituyente de un catalizador de polimerización de olefinas, cuando sea necesario.

5 El vehículo (C), que se puede usar en la presente invención, es un compuesto inorgánico u orgánico y es un sólido en partículas finas o granulares. Como compuesto inorgánico, un óxido poroso, un cloruro inorgánico, una arcilla, un mineral de arcilla o un compuesto en capas de intercambio iónico resultan preferibles.

10 Como óxido poroso,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ThO}_2$  y similares y materiales compuestos o mezclas que contienen los mismos, tales como zeolita natural o sintética,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ , se pueden usar de manera específica. De estos, los óxidos porosos que contienen  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como componente principal resultan preferibles. Tales óxidos porosos difieren en sus propiedades dependiendo del tipo y el proceso de producción, pero un vehículo usado preferentemente en la presente invención tiene un diámetro de partícula de 0,5 a 300  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1,0 a 200  $\mu\text{m}$ , un área de superficie específica de 50 a 1.000  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente de 100 a 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , y un volumen de poro de 0,3 a 3,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Tal portador se usa después de calcinarse entre 100 y 1.000  $^\circ\text{C}$ , preferentemente entre 150 y 700  $^\circ\text{C}$ , cuando sea necesario.

Como cloruro inorgánico, se usan  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$  o similares.

20 El cloruro inorgánico se puede usar tal como está o se puede usar después de pulverizarse con un molino de bolas o un molino oscilante. Además, se pueden usar partículas finas obtenidas mediante la disolución de un cloruro inorgánico en un disolvente, tal como un alcohol, y, a continuación, mediante su precipitación usando un precipitante.

25 La arcilla normalmente comprende un mineral de arcilla como componente principal. El compuesto en capas de intercambio iónico es un compuesto que tiene una estructura cristalina en el que los planos constituyentes se encuentran uno sobre otro en paralelo mediante enlace iónico o similares con una fuerza de enlace débil y los iones contenidos son intercambiables. La mayoría de los minerales de arcilla son compuestos en capas de intercambio iónico. Esta arcilla, mineral de arcilla y compuesto en capas de intercambio iónico no se limitan a los naturales y también se pueden usar productos sintéticos artificiales. Los ejemplos de las arcillas, los minerales de arcilla y los compuestos en capas de intercambio iónico incluyen arcillas, minerales de arcilla y compuestos cristalinos iónicos que tienen una estructura cristalina en capas, tales como un tipo de empaquetamiento hexagonal más cercano, tipo antimonio, tipo  $\text{CdCl}_2$  y tipo  $\text{CdI}_2$ . Los ejemplos de tales arcillas y minerales de arcilla incluyen caolín, bentonita, arcilla Kibushi, arcilla Gairome, alófano, hisingerita, pirofilita, micas, montmorillonitas, vermiculita, cloritas, paligorskita, caolinita, nacrita, dickita y halloisita. Los ejemplos de los compuestos en capas de intercambio iónico incluyen sales ácidas cristalinas de metales polivalentes, tales como  $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$  y  $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Resulta preferible someter la arcilla y el mineral de arcilla para su uso en la presente invención a tratamiento químico. Como tratamiento químico, se puede usar cualquiera de los tratamientos de superficie para retirar las impurezas que se adhieren a una superficie y los tratamientos que tienen influencia sobre la estructura cristalina de la arcilla. Los ejemplos específicos de los tratamientos químicos incluyen tratamiento con ácido, tratamiento alcalino, tratamiento con sales y tratamiento con sustancias orgánicas.

45 El compuesto en capas de intercambio iónico puede ser un compuesto en capas en el que el espacio entre las capas se ha ampliado mediante el intercambio de iones intercambiables presentes entre las capas con otros iones voluminosos grandes. Tales iones voluminosos desempeñan una función similar a un pilar para soportar una estructura de capas y normalmente se denomina pilar. La inserción de otra sustancia (compuesto huésped) entre las capas de un compuesto en capas, tal como se ha mencionado anteriormente, se denomina "intercalación". Los ejemplos de los compuestos huésped incluyen compuestos inorgánicos catiónicos, tales como  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{ZrCl}_4$ , alcóxidos de metal, tales como  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OR})_4$ ,  $\text{PO}(\text{OR})_3$  y  $\text{B}(\text{OR})_3$ , en los que R es un grupo hidrocarburo o similares, e iones de hidróxido de metal, tales como  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ ,  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$  y  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ . Estos compuestos se pueden usar de manera individual o en combinación de dos o más tipos. Durante la intercalación de estos compuestos, un producto de polimerización obtenido mediante el sometimiento de un alcóxido de metal, tal como  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Al}(\text{OR})_3$  y  $\text{Ge}(\text{OR})_4$ , en los que R es un grupo hidrocarburo o similares, a policondensación por hidrólisis, puede coexistir un compuesto inorgánico coloidal, tal como  $\text{SiO}_2$ , etc. Como pilar, se puede mencionar un óxido formado mediante la intercalación del ion de hidróxido de metal anterior entre las capas y, a continuación, mediante la deshidratación térmica o similares.

55 De los vehículos anteriores, resultan preferibles las arcillas y los minerales de arcilla y resultan particularmente preferibles la montmorillonita, vermiculita, pectolita, taeniolita y mica sintética.

60 Como compuesto orgánico que funciona como vehículo (C), se puede mencionar un sólido en partículas granulares o finas que tiene un diámetro de partícula de 0,5 a 300  $\mu\text{m}$ . Los ejemplos específicos de los mismos incluyen un (co)polímero producido usando, como componente principal, una  $\alpha$ -olefina que tiene de 2 a 14 átomos de carbono, tal como etileno, propileno, 1-buteno y 4-metil-1-penteno, un (co)polímero producido usando, como componente principal, vinilciclohexano o estireno, y un producto modificado de los mismos.

<Copolimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina usando el catalizador de polimerización de olefinas anterior>

65 El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de acuerdo con la presente invención se

caracteriza por copolimerizar etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia del catalizador de polimerización de olefinas mencionado anteriormente.

Los ejemplos de las  $\alpha$ -olefinas para su uso en la presente invención incluyen  $\alpha$ -olefinas de cadena lineal o ramificada que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno y vinilciclohexano. Como  $\alpha$ -olefina, resulta preferible una  $\alpha$ -olefina de cadena lineal o ramificada que tenga de 3 a 10 átomos de carbono y resultan más preferibles el propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Estas  $\alpha$ -olefinas se pueden usar de manera individual o en combinación de dos o más tipos.

Además, la polimerización puede avanzar al tiempo que al menos un tipo seleccionado de un monómero que contiene grupo polar, un compuesto de vinilo aromático y una olefina cíclica coexisten en el sistema de reacción. El otro monómero se puede usar en cantidades de, por ejemplo, no más de 20 partes en masa, preferentemente de no más de 10 partes en masa, basándose en 100 partes en masa del total de etileno y la  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono.

Los ejemplos de los monómeros que contienen grupos polares incluyen ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y anhídrido maleico, sales de metales de los mismos, tales como sales de sodio de los mismos, ésteres carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, y glicidilos insaturados, tales como acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

Los ejemplos de los compuestos de vinilo aromáticos incluyen estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, metoxiestireno, ácido vinilbenzoico, vinilbenzoato de metilo, acetato de vinilbencilo, hidroxiestireno, p-cloroestireno, divinilbenceno,  $\alpha$ -metilestireno y alilbenceno.

Los ejemplos de las olefinas cíclicas incluyen olefinas cíclicas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno y tetraciclododeceno.

El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de acuerdo con la presente invención es un proceso que comprende copolimerizar etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia del catalizador de polimerización de olefinas mencionado anteriormente, en el que la polimerización se lleva a cabo de tal manera que se obtiene un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina en el que la proporción de unidades constituyentes derivadas de etileno no es de menos del 50 % en moles cuando el total de unidades constituyentes derivadas de todos los monómeros en el polímero es del 100 % en moles.

Cuando se copolimerizan el etileno y una olefina seleccionada de  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, la relación molar de carga entre el etileno y la  $\alpha$ -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono normalmente es etileno: $\alpha$ -olefina = 10:90 a 99,9:0,1, preferentemente etileno: $\alpha$ -olefina = 30:70 a 99,9:0,1, más preferentemente etileno: $\alpha$ -olefina = 50:50 a 99,9:0,1.

En virtud del proceso de polimerización que usa un catalizador de polimerización de olefinas capaz de producir un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tenga un alto peso molecular, que es el problema (1) de la presente invención, resulta posible la polimerización a alta temperatura. Es decir, mediante el uso del catalizador de polimerización de olefinas, el peso molecular de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina producido en la polimerización a alta temperatura se puede mantener en un valor alto deseado. En la polimerización en solución, la viscosidad de una solución de polímero que contiene el copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante se disminuye a una temperatura alta y, por lo tanto, resulta posible aumentar la concentración del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina en el polimerizador en comparación con la polimerización a baja temperatura y, como resultado, se potencia la productividad por polimerizador. La copolimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina en la presente invención se puede llevar a cabo mediante cualquiera de un proceso de polimerización en fase líquida, tal como polimerización en solución o polimerización en suspensión (polimerización en suspensión acuosa), y un proceso de polimerización en fase gaseosa. La polimerización en solución resulta particularmente preferible desde el punto de vista de que se puede aprovechar el efecto máximo de la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente.

Los usos de los componentes del catalizador de polimerización de olefinas y el orden de adición de los componentes se seleccionan de manera arbitraria. Además, al menos dos de los componentes en el catalizador se pueden haber puesto en contacto entre sí de antemano.

El compuesto (A) de metaloceno reticulado (también denominado "componente (A)" en lo sucesivo en el presente documento) se usa en tal cantidad que la cantidad del componente (A) normalmente cambia de  $10^{-9}$  a  $10^{-1}$  mol, preferentemente de  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$  mol, por 1 litro del volumen de reacción.

El compuesto (B-1) organometálico (también denominado "componente (B-1)" en lo sucesivo en el presente documento) se usa en tal cantidad que la relación molar [(B-1)/M] del componente (B-1) respecto a un átomo de metal

de transición (M) en el componente (A) normalmente cambia de 0,01 a 50.000, preferentemente de 0,05 a 10.000.

El oxicompuento (B-2) de organoaluminio (también denominado "componente (B-2)" en lo sucesivo en el presente documento) se usa en tal cantidad que la relación molar [(B-2)/M] de un átomo de aluminio en el componente (B-2) respecto a un átomo de metal de transición (M) en el componente (A) normalmente cambia de 10 a 5.000, preferentemente de 20 a 2.000.

El compuesto (B-3) que reacciona con el compuesto (A) de metaloceno reticulado para formar un par iónico (también denominado "componente (B-3)" en lo sucesivo en el presente documento) se usa en tal cantidad que la relación molar [(B-3)/M] del componente (B-3) respecto a un átomo de metal de transición (M) en el componente (A) normalmente cambia de 1 a 10.000, preferentemente de 1 a 5.000.

Se desea que la temperatura de polimerización sea una temperatura alta a la que se pueda aprovechar el efecto máximo de la presente invención y normalmente es de 100 °C a 300 °C. El límite inferior de la temperatura es preferentemente de 120 °C, más preferentemente de 130 °C, y el límite superior de la temperatura es preferentemente de 250 °C, más preferentemente de 200 °C. A medida que la temperatura aumenta en la región de temperatura de polimerización no inferior a 100 °C, la viscosidad de la solución disminuye durante la polimerización, se facilita la retirada de calor de la polimerización y se puede lograr un aumento del peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante. Sin embargo, si la temperatura de polimerización supera los 300 °C, a veces se produce un deterioro del polímero resultante, de tal manera que tal temperatura resulta no deseable. Además, desde el punto de vista de las propiedades de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que se produce preferentemente mediante la polimerización de olefinas de la presente invención, un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que se puede emplear de manera adecuada en muchos campos industriales, tales como el campo de las películas, se puede producir de manera eficaz en la región de temperatura de polimerización de 100 °C a 200 °C.

La presión de polimerización normalmente es de una presión normal a una presión manométrica de 10 MPa (MPa-G), preferentemente de una presión normal a 8 MPa-G.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en cualquiera de un proceso por lotes, un proceso semicontinuo y un proceso continuo. Además, la polimerización se puede llevar a cabo de manera continua en dos o más polimerizadores diferentes en condiciones de reacción.

El peso molecular del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante se puede controlar mediante el cambio de la concentración de hidrógeno o la temperatura de polimerización en el sistema de polimerización. El peso molecular también se puede controlar mediante la cantidad del componente (B) usado. Cuando se añade hidrógeno, la cantidad del mismo es, de manera adecuada, de aproximadamente 0,001 a 5.000 NI por 1 kg del copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina resultante.

Un disolvente de polimerización usado en el proceso de polimerización en fase líquida normalmente es un disolvente de hidrocarburo inerte y preferentemente es un hidrocarburo saturado que tiene un punto de ebullición de 50 °C a 200 °C a presión normal. Los ejemplos específicos de los disolventes de polimerización incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno, e hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano. Resultan particularmente preferibles el hexano, heptano, octano, decano y ciclohexano. La propia  $\alpha$ -olefina, que es un objeto de polimerización, también se puede usar como disolvente de polimerización. Los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno, y los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano, también se pueden usar como disolvente de polimerización, pero, desde el punto de vista de la reducción de la carga sobre el medio ambiente y la minimización del efecto sobre la salud del cuerpo humano, el uso de estos hidrocarburos resulta no deseable.

La densidad del polímero de olefina obtenido mediante el proceso de polimerización de olefinas de la presente invención normalmente es de 850 a 950 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 860 a 950 kg/m<sup>3</sup>.

El caudal de fusión MFR<sub>2</sub> (ASTM D-1238, 190 °C, carga de 2,16 kg) del polímero de olefina obtenido mediante el proceso de polimerización de olefinas de la presente invención normalmente es de 0,01 a 200 g/10 min, preferentemente de 0,05 a 100 g/10 min. El MFR<sub>2</sub> en este intervalo resulta preferible porque el polímero de olefina es excelente en cuanto a la procesabilidad de conformación.

La cantidad de unidades constituyentes derivadas de etileno en el copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina obtenido mediante la presente invención normalmente es del 99,5 al 50 % en moles, preferentemente del 99,9 al 65 % en moles, todavía más preferentemente del 99,7 al 70 % en moles, y la cantidad de unidades constituyentes derivadas de  $\alpha$ -olefina es del 50 % en moles al 0,1 % en moles, preferentemente del 35 % en moles al 0,1 % en moles, más preferentemente del 30 % en moles al 0,3 % en moles, con la condición de que la cantidad total de las unidades constituyentes derivadas del etileno y las unidades constituyentes derivadas de la  $\alpha$ -olefina sea del 100 % en moles.

Las cantidades de vinilo, vinilideno, olefina disustituida y olefina trisustituida, que son enlaces dobles de cadena

molecular, son, cada una, preferentemente de menos de 0,2, más preferentemente de menos de 0,1, por 1.000 átomos de carbono. El límite inferior de cada uno de los mismos es preferentemente de 0 por 1.000 átomos de carbono. Cuando la cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular se encuentra en este intervalo, se suprime la reticulación durante la conformación térmica y la escisión de la cadena molecular de polímero, apenas se produce variación del MFR durante el procesamiento de conformación o quemado y, además, se puede suprimir el deterioro del copolímero durante, por ejemplo, el uso en las condiciones de calentamiento, de tal manera que tal cantidad resulta preferible.

### Ejemplos

La presente invención se describe más concretamente con referencia a los siguientes Ejemplos, pero se debe interpretar que la presente invención no se limita en modo alguno a esos Ejemplos.

Las estructuras de un compuesto de metalloceno reticulado y su precursor se determinaron mediante la medición de un espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, JEOL GSH-270), un espectro de masa por FD (denominado "FD-MS" en lo sucesivo en el presente documento) (JEOL SX-102A), etc.

El dicloruro de [bis(4-metilfenil)metileno(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio se sintetizó de acuerdo con un proceso descrito en el documento WO2004/029062.

Las propiedades o características de un copolímero de etileno/α-olefina se midieron mediante los siguientes métodos.

[Contenido de 1-octeno]

Mediante el uso de un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier FT/IR-610 fabricado por JASCO Corporation, se midieron las absorbancias de 1-octeno en la absorción de cerca de 1.376 cm<sup>-1</sup> atribuidas a la vibración de deformación simétrica de metilo y la absorción de cerca de 4.325 cm<sup>-1</sup> atribuidas a una absorción de sobretonos de la vibración de estiramiento de C-H. A continuación, se calculó la relación entre estas absorbancias (D1376 cm<sup>-1</sup>/D4325 cm<sup>-1</sup>) y, mediante el uso de una curva de calibración preparada anteriormente, que se preparó usando una muestra de patrón estandarizada mediante RMN-<sup>13</sup>C, se determinó el contenido de 1-octeno (% en moles).

[Contenido de 1-buteno]

Mediante el uso de un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier FT/IR-4100 fabricado por JASCO Corporation, se midieron las absorbancias de 1-buteno en la absorción de cerca de 771 cm<sup>-1</sup> atribuidas a la vibración de deformación de CH<sub>2</sub> en un grupo etilo y la absorción de cerca de 4.325 cm<sup>-1</sup> atribuidas a una vibración de sobretonos de la vibración de estiramiento de C-H. A continuación, se calculó la relación entre estas absorbancias (D771 cm<sup>-1</sup>/D4325 cm<sup>-1</sup>) y, mediante el uso de una curva de calibración preparada anteriormente, que se preparó usando una muestra de patrón estandarizada mediante RMN-<sup>13</sup>C, se determinó el contenido de 1-buteno (% en moles).

[Cantidad de enlaces dobles de cadena molecular]

Se midió un espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, JEOL ECX400P) usando o-diclorobenceno-d<sub>4</sub> como disolvente de medición en las condiciones de medición de una temperatura de medición de 120 °C, un ancho espectral de 20 ppm, un tiempo de repetición de pulso de 7,0 segundos y un ancho de pulso de 6,15 pseg (pulso de 45°) para calcular la cantidad.

[Viscosidad intrínseca ([η])]

La viscosidad intrínseca se midió a 135 °C usando un disolvente de decalina. En 15 ml de decalina, se disolvieron aproximadamente 20 mg de un polímero y se midió la viscosidad específica η<sub>sp</sub> en un baño de aceite a 135 °C. A esta solución de decalina, se añadieron 5 ml de un disolvente de decalina para diluir la solución y se midió la viscosidad específica η<sub>sp</sub> de la misma manera que anteriormente. Esta operación de dilución se repitió adicionalmente dos veces y se adoptó el valor de η<sub>sp</sub>/C proporcionado cuando se extrapoló una concentración (C) a 0 como viscosidad intrínseca.

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C) (C \rightarrow 0)$$

[Caudal de fusión (MFR<sub>10</sub> y MFR<sub>2</sub>)]

MFR<sub>10</sub>: valor medido mediante un método convencional de la ASTM D-1238 a 190 °C con una carga de 10,0 kg  
MFR<sub>2</sub>: valor medido mediante un método convencional de la ASTM D-1238 a 190 °C con una carga de 2,16 kg

[Densidad]

Mediante el uso de una prensa hidráulica en caliente fabricada por Shinto Metal Industries Corporation, que se había ajustado previamente a 190 °C, se produjo una lámina que tenía un espesor de 0,5 mm a una presión de 100 kg/cm<sup>2</sup>

(forma de separador: 45x45x0,5 mm en una placa de 240x240x0,5 mm (espesor), molde de nueve cavidades) y, a continuación, mediante el uso de una prensa hidráulica en caliente diferente fabricada por Shinto Metal Industries Corporation, que se había ajustado previamente a 20 °C, la lámina se comprimió a una presión de 100 kg/cm<sup>2</sup> para enfriar la lámina, por lo que se preparó una muestra de ensayo. Como placa de calentamiento, se usó una placa de SUS que tenía un espesor de 5 mm. Esta lámina prensada se sometió a tratamiento térmico a 120 °C durante 1 hora y, a continuación, se enfrió lentamente de manera lineal hasta temperatura ambiente durante un período de 1 hora. Posteriormente, se midió la densidad con un tubo de gradiente de densidad.

[Ejemplo de síntesis 1]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de bis(4-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se introdujeron 1,24 g (3,21 mmol) de octametiloctahidrodibenzofluoreno y 80 ml de THF deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron lentamente gota a gota 1,97 ml (3,26 mmol) de una solución de hexano de n-butillitio 1,66 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 20 horas. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron 1,08 g (2,69 mmol) de 6,6-bis(4-N-morfolinilfenil)fulveno. La mezcla se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, a la solución de reacción, se añadió una solución acuosa saturada de cloruro de amonio para separar la capa orgánica. La capa acuosa se sometió a extracción con éter de dietilo. Las capas orgánicas resultantes se combinaron, se lavaron una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secaron sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se purificó mediante cromatografía en columna. Como resultado, se obtuvieron 2,1 g (84,0 %) de bis(4-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano en forma de polvo de color blanco. El bis(4-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 7,3 (a), 7,2-6,8 (a), 6,5-6,0 (a), 5,2 (s), 3,8 (s), 2,9 (s), 1,7-1,5 (a), 1,4-1,2 (a), 1,1-0,8 (a)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 0,8 g (1,0 mmol) de bis(4-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano, 30 ml de tolueno deshidratado y 0,4 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,3 ml (2,0 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,66 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 50 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,317 g (0,98 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación y la extracción se realizó con diclorometano deshidratado. El producto resultante se concentró de nuevo y, posteriormente, se lavó con éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,45 g (43,3 %) de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 8,01 (s, 2H), 7,80-7,60 (m, 4H), 7,00-6,80 (m, 4H), 6,29 (s, 2H), 6,19 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,50 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 3,83 (t, J = 4,8 Hz, 8H), 3,16-3,08 (m, 8H), 1,67-1,60 (m, 8H), 1,46 (s, 6H), 1,36 (s, 6H), 0,96 (s, 6H), 0,85 (s, 6H)

[Ejemplo de síntesis 2]

Síntesis de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de 6,6-bis[4-(dimetilamino)fenil]fulveno

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 200 ml, se añadieron 3,06 g (42,4 mmol) de ciclopentadienuro de litio, 10,1 g (37,5 mmol) de 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona y 100 ml de DME deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron 4,86 g (42,6 mmol) de DMI. Posteriormente, la mezcla se agitó con calentamiento hasta reflujo durante 8 días. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 50 ml de agua. Se añadieron, además, 50 ml de diclorometano y la mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de

separación de 300 ml. La capa orgánica se lavó tres veces con 100 ml de agua y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. La extracción se realizó con un disolvente mixto de hexano/acetato de etilo (4:1). Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida y la recristalización se realizó en etanol. Como resultado, se obtuvieron 1,04 g (3,29 mmol, 8,8 %) de 6,6-bis[4-(dimetilamino)fenil]fulveno en forma de sólido de color marrón rojizo.

El 6,6-bis[4-(dimetilamino)fenil]fulveno se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,29-7,25 (m, 4H), 6,71-6,65 (m, 4H), 6,57-6,54 (m, 2H), 6,36-6,34 (m, 2H), 3,02 (s, 12H)

Espectro de FD-MS: M/z 316 (M<sup>+</sup>)

(ii) Síntesis de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 500 ml, se añadieron 3,69 g (9,53 mmol) de octametiloctahidrodibenzofluoreno y 250 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 6,10 ml (10,1 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,65 M). Posteriormente, la mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Se añadieron 3,00 g (9,48 mmol) de 6,6-bis[4-(dimetilamino)fenil]fulveno y la mezcla se calentó hasta reflujo durante 6 días. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 200 ml de agua. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 1 l, a la que se añadieron 200 ml de éter de dietilo. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó tres veces con 200 ml de agua y una vez con 200 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un sólido de color marrón anaranjado, que, a continuación, se recristalizó a partir de acetona. Como resultado, se obtuvieron 4,63 g (6,58 mmol, 69,4 %) de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano en forma de sólido de color amarillo pálido. El bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano se identificó mediante el espectro de FD-MS. El valor medido del mismo se muestra a continuación.

Espectro de FD-MS: M/z 702 (M<sup>+</sup>)

(iii) Síntesis de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 200 ml, se añadieron, por secuencias, 3,08 g (4,39 mmol) de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano, 80 ml de tolueno deshidratado y 0,74 ml (9,1 mmol) de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 5,50 ml (9,08 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,65 M). La mezcla se agitó a 45 °C durante 5 horas. Como resultado, se obtuvo una solución de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 80 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar de nuevo una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 1,37 g (4,27 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes, se lavó con hexano y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadió una pequeña cantidad de tolueno para proporcionar una suspensión acuosa. A esto, se añadió hexano y, posteriormente, el disolvente se retiró por destilación poco a poco a presión reducida. Como resultado, se recogió un sólido de color naranja. Este sólido se lavó con hexano y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 2,49 g (2,62 mmol, 61,4 %) de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color naranja.

El dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8,00 (s, 2H), 7,74-7,61 (m, 4H), 6,80-6,69 (m, 4H), 6,35 (s, 2H), 6,18 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,52 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 2,90 (s, 12H), 1,7-1,5 (m a, 8H), 1,46 (s, 6H), 1,39 (s, 6H), 0,99 (s, 6H), 0,86 (s, 6H)

Espectro de FD-MS: M/z 950 (M<sup>+</sup>)

[Ejemplo de síntesis 3]

Síntesis de dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de bis(3-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se introdujeron 2,0 g (5,17 mmol) de

octametiloctahidrodibenzofluoreno y 80 ml de THF deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron lentamente gota a gota 3,5 ml (5,43 mmol) de una solución de hexano de n-butillitio 1,56 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 4 horas. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron 2,17 g (5,4 mmol) de 6,6-bis(3-N-morfolinilfenil)fulveno. La mezcla se agitó durante 5 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, a la solución de reacción, se añadió una solución acuosa saturada de cloruro de amonio para separar la capa orgánica y la capa acuosa se sometió a extracción con éter de dietilo. Las capas orgánicas resultantes se combinaron, se lavaron una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secaron sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se purificó mediante cromatografía en columna. Como resultado, se obtuvieron 2,8 g (71,0 %) de bis(3-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano en forma de polvo de color ocre. El bis(3-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,3-6,2 (a), 5,30 (s), 3,9-3,6 (a), 3,3-3,0 (a), 1,8-1,4 (a), 1,5-1,0 (a), 1,0-0,8 (a)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 0,8 g (1,0 mmol) de bis(3-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano, 30 ml de tolueno deshidratado y 0,3 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,3 ml (2,0 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,58 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 200 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,30 g (0,94 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación y la extracción se realizó con una gran cantidad de hexano deshidratado. El producto resultante se concentró de nuevo y, posteriormente, se lavó con una pequeña cantidad de hexano deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,3 g (28,6 %) de dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,98-7,97 (m, 2H), 7,45-7,14 (m, 6H), 6,81-6,74 (m, 2H), 6,31 (s, 1H), 6,25 (s, 1H), 6,18-6,13 (m, 2H), 5,48-5,45 (m, 2H), 3,81-3,75 (m, 4H), 3,64-3,62 (m, 4H), 3,17-3,10 (m, 4H), 2,92-2,90 (m, 4H), 1,58-1,55 (m, 8H), 1,41 (s, 6H), 1,34 (s, 6H), 0,92 (s, 6H)

[Ejemplo de síntesis 4]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de 4,4'-dimetoxi-3,3'-dimetilbenzofenona

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 500 ml, se añadieron 16,2 g (80,6 mmol) de 4-bromo-2-metilanisol y 200 ml de éter de dietilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron gradualmente 51,6 ml (84,6 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,64 M). Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 15 horas. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadió gradualmente una solución compuesta de 5,06 g (32,2 mmol) de N-carboetoxipiperidina y 50 ml de éter de dietilo deshidratado con un embudo cuentagotas durante un período de 20 minutos. La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas con calentamiento hasta reflujo. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 100 ml de ácido clorhídrico 2 N. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 500 ml y se agitó varias veces. Posteriormente, se retiró la capa acuosa. Posteriormente, la capa orgánica se lavó dos veces con 100 ml de agua, una vez con 100 ml de una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y una vez con 100 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadió una pequeña cantidad de hexano para realizar la recristalización. El sólido resultante se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 7,57 g (28,0 mmol, 87,0 %) de 4,4'-dimetoxi-3,3'-dimetilbenzofenona en forma de sólido de color blanco. La 4,4'-dimetoxi-3,3'-dimetilbenzofenona se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,63-7,60 (m, 4H), 6,86-6,83 (m, 2H), 3,89 (s, 6H), 2,24 (s, 6H)

(ii) Síntesis de 6,6-bis(4-metoxi-3-metilfenil)fulveno

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 300 ml, se añadieron 7,44 g (27,5 mmol) de 4,4'-dimetoxi-3,3'-dimetilbenzofenona, 100 ml de THF deshidratado, 100 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado y 5,95 ml (55,0 mmol) de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona. Se añadieron a temperatura ambiente 27,5 ml (55,0 mmol) de una solución de ciclopentadienuro de sodio/THF (2,0 M, Aldrich). La mezcla se agitó con calentamiento hasta reflujo durante 7 días. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 100 ml de agua. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 300 ml, a la que se añadieron 100 ml de éter de dietilo. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó tres veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un sólido de color marrón anaranjado. El sólido resultante se sometió a separación con el uso de cromatografía sobre gel de sílice (200 g, hexano:acetato de etilo = 9:1) para obtener una solución de color rojo. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 1,67 g (5,24 mmol, 19,0 %) de 6,6-bis(4-metoxi-3-metilfenil)fulveno en forma de sólido de color naranja. El 6,6-bis(4-metoxi-3-metilfenil)fulveno se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,16-7,11 (m, 4H), 6,81 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 6,58-6,56 (m, 2H), 6,31-6,28 (m, 2H), 3,87 (s, 6H), 2,20 (s, 6H)

(iii) Síntesis de bis(4-metoxi-3-metilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrobenzofluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se añadieron 1,27 g (3,29 mmol) de octametiloctahidrobenzofluoreno y 50 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 2,10 ml (3,44 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,64 M). La mezcla se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de cloruro de sodio/hielo, se añadieron 1,10 g (3,44 mmol) de 6,6-bis(4-metoxi-3-metilfenil)fulveno a -12 °C. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 22 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 50 ml de agua. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 300 ml, a la que se añadieron 100 ml de éter de dietilo. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó tres veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Se añadió una pequeña cantidad de hexano para realizar la recristalización para proporcionar un sólido. Este sólido se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 1,98 g (2,81 mmol, 85,3 %) de bis(4-metoxi-3-metilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrobenzofluorenil)metano en forma de sólido de color amarillo pálido. El bis(4-metoxi-3-metilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrobenzofluorenil)metano se identificó mediante el espectro de FD-MS. El valor medido del mismo se muestra a continuación.

Espectro de FD-MS: M/z 704 (M<sup>+</sup>)

(iv) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron, por secuencias, 1,00 g (1,42 mmol) de bis(4-metoxi-3-metilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrobenzofluorenil)metano, 40 ml de tolueno deshidratado y 240 μl (2,96 mmol) de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 1,80 ml (2,95 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,64 M). La mezcla se agitó a 45 °C durante 5 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 40 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 418 mg (1,30 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes y se sometió a extracción con hexano. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida para proporcionar un sólido y, a este sólido, se añadió una pequeña cantidad de hexano. La mezcla se dejó reposar a -20 °C. Como resultado, se separó por precipitación un sólido de color naranja. Este sólido se recogió mediante filtración, se lavó con una pequeña cantidad de hexano y, posteriormente, se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 1,06 g (1,11 mmol, 85,3 %) de dicloruro de [bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color naranja.

El dicloruro de [bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8,02 (s, 2H), 7,71-7,53 (m, 4H), 6,88-6,77 (m, 2H), 6,29-6,27 (m, 2H), 6,21-6,18 (m, 2H), 5,53-5,47 (m, 2H), 3,83-3,77 (m, 6H), 2,28-2,27 + 2,09-2,08 (m, 6H), 1,7-1,5 (m a, 8H), 1,46 (s, 6H), 1,40-1,39 (m, 6H), 0,99-0,94 (m, 6H), 0,85 (s, 6H)

Espectro de FD-MS: M/z 952 (M<sup>+</sup>)

[Ejemplo de síntesis 5]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

5

(i) Síntesis de 4,4'-dimetoxi-3,3',5,5'-tetrametilbenzofenona

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 500 ml, se añadieron 16,7 g (77,6 mmol) de 4-bromo-2,6-dimetilanisol y 150 ml de éter de dietilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron gradualmente 49,7 ml (81,5 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,64 M). Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadió gradualmente una solución compuesta de 4,83 g (30,7 mmol) de N-carboetoxipiperidina y 50 ml de éter de dietilo deshidratado con un embudo cuentagotas durante un período de 20 minutos. La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas con calentamiento hasta reflujo. A esto, en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 100 ml de ácido clorhídrico 2 N. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 500 ml. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, se retiró la capa acuosa. Posteriormente, la capa orgánica se lavó dos veces con 100 ml de agua, una vez con 100 ml de una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y una vez con 100 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadió una pequeña cantidad de hexano para realizar la recristalización para proporcionar un sólido. Este sólido se lavó con una pequeña cantidad de hexano y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 6,83 g (22,9 mmol, 74,5 %) de 4,4'-dimetoxi-3,3',5,5'-tetrametilbenzofenona en forma de sólido de color blanco.

La 4,4'-dimetoxi-3,3',5,5'-tetrametilbenzofenona se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 7,44 (s, 4H), 3,77 (s, 6H), 2,31 (s, 12H)

(ii) Síntesis de 6,6-bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)fulveno

30

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 300 ml, se añadieron 6,76 g (22,7 mmol) de 4,4'-dimetoxi-3,3',5,5'-tetrametilbenzofenona, 100 ml de THF deshidratado, 100 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado y 4,90 ml (45,3 mmol) de 1,3-dimetil-2-imidiazolidinona. Se añadieron a temperatura ambiente 22,7 ml (45,4 mmol) de una solución de ciclopentadienuro de sodio/THF (2,0 M, Aldrich). La mezcla se agitó con calentamiento hasta reflujo durante 7 días. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 100 ml de agua. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 300 ml, a la que se añadieron 100 ml de éter de dietilo. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó tres veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un sólido de color marrón anaranjado. El sólido resultante se sometió a separación con el uso de cromatografía sobre gel de sílice (450 g, hexano:acetato de etilo = 9:1) para obtener una solución de color rojo. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 3,80 g (11,0 mmol, 48,4 %) de 6,6-bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)fulveno en forma de sólido de color naranja. El 6,6-bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)fulveno se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 6,95 (s, 4H), 6,57-6,55 (m, 2H), 6,28-6,26 (m, 2H), 3,77 (s, 6H), 2,27 (s, 12H)

(iii) Síntesis de bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano

50

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 200 ml, se añadieron 1,59 g (4,12 mmol) de octametiloctahidrodibenzofluoreno y 50 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 2,70 ml (4,43 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,64 M). La mezcla se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron 1,51 g (4,35 mmol) de 6,6-bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)fulveno. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 100 ml de agua. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 300 ml, a la que se añadieron 100 ml de éter de dietilo. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó tres veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Se añadió una pequeña cantidad de metanol para realizar la recristalización para proporcionar un sólido. Este sólido se lavó con una pequeña cantidad de etanol y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 2,35 g (3,21 mmol, 77,8 %) de bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano en forma de sólido de color blanco. El bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano se identificó mediante el espectro de FD-MS. El valor medido del mismo se muestra a continuación. Espectro de FD-MS: M/z 732 ( $\text{M}^+$ )

65

(iv) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

- 5 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron, por secuencias, 1,30 g (1,77 mmol) de bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano, 40 ml de tolueno deshidratado y 300  $\mu$ l (3,70 mmol) de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 2,20 ml (3,61 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,64 M). La mezcla se agitó durante 5 horas a 45 °C. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 40 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 532 mg (1,66 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 18 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes y se sometió a extracción con hexano. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida para proporcionar un sólido y, a este sólido, se añadió una pequeña cantidad de hexano y éter de dietilo. La mezcla se dejó reposar a -20 °C. Como resultado, se separó por precipitación un sólido de color naranja. Este sólido se recogió mediante filtración, se lavó con una pequeña cantidad de hexano y, posteriormente, se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 1,27 g (1,29 mmol, 77,7 %) de dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color naranja.

El dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1$ H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

- 25 Espectro de RMN  $^1$ H (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 8,02 (s, 2H), 7,55-7,43 (m, 4H), 6,28 (s, 2H), 6,19 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,48 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 3,72 (s, 6H), 2,35 (s, 6H), 2,16 (s, 6H), 1,7-1,5 (m a, 8H), 1,46 (s, 6H), 1,40 (s, 6H), 0,98 (s, 6H), 0,86 (s, 6H)  
Espectro de FD-MS: M/z 980 ( $M^+$ )

- 30 [Ejemplo de síntesis 6]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

## (i) Síntesis de 6,6-bis(4-metoxifenil)fulveno

- 35 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 500 ml, se añadieron 8,28 g (115 mmol) de ciclopentadienuro de litio y 200 ml de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron 13,6 g (119 mmol) de DMI. La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 25,3 g (105 mmol) de 4,4'-dimetoxibenzofenona. La mezcla se agitó con calentamiento hasta reflujo durante 1 hora. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 100 ml de agua. Se añadieron, además, 200 ml de diclorometano y la mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 500 ml. La capa orgánica se lavó tres veces con 200 ml de agua y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un sólido de color marrón anaranjado. El sólido resultante se sometió a separación con el uso de cromatografía sobre gel de sílice (700 g, hexano:acetato de etilo = 4:1) para obtener una solución de color rojo. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 9,32 g (32,1 mmol, 30,7 %) de 6,6-bis(4-metoxifenil)fulveno en forma de sólido de color naranja. El 6,6-bis(4-metoxifenil)fulveno se identificó mediante el espectro de RMN  $^1$ H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.
- 50 Espectro de RMN  $^1$ H (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 7,28-7,23 (m, 4H), 6,92-6,87 (m, 4H), 6,59-6,57 (m, 2H), 6,30-6,28 (m, 2H), 3,84 (s, 6H)

## (ii) Síntesis de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano

- 55 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 200 ml, se añadieron 1,33 g (3,45 mmol) de octametiloctahidrodibenzofluoreno y 100 ml de éter de t-butilmetilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 2,30 ml (3,75 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,63 M). La mezcla se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. Después de añadir 0,909 g (3,13 mmol) de 6,6-bis(4-metoxifenil)fulveno, la mezcla se calentó hasta reflujo durante 40 horas. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 50 ml de agua y 50 ml de éter de dietilo. La solución resultante se transfirió a un embudo de separación de 500 ml. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se separó y la capa orgánica se lavó tres veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. El producto resultante se sometió a separación con el uso de cromatografía sobre gel de sílice (150 g, hexano:acetato de etilo = 19:1) para obtener una solución incolora. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 2,06 g (3,04 mmol, 97,3 %) de bis(4-

metoxifenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano en forma de sólido de color amarillo pálido. El bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano se identificó mediante el espectro de FD-MS. El valor medido del mismo se muestra a continuación.

Espectro de FD-MS: M/z 676 (M<sup>+</sup>)

5 (iii) Síntesis de dicloruro de [bis (4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

10 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron, por secuencias, 1,06 g (1,57 mmol) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano, 40 ml de tolueno deshidratado y 270  $\mu$ l (3,33 mmol) de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 2,00 ml (3,28 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,64 M). La mezcla se agitó a 45 °C durante 5 horas. Como resultado, se obtuvo una solución de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 40 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar de nuevo una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 718 mg (1,53 mmol) de complejo de tetracloruro de hafnio-bis(éter de dietilo). Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 17 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes, se lavó con hexano y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se dejó disolver en tolueno y se añadió hexano al mismo. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación poco a poco a presión reducida. Como resultado, se separó por precipitación un sólido de color naranja. Este sólido se recogió mediante filtración, se lavó con hexano y, a continuación, se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 984 mg (1,06 mmol, 69,4 %) de dicloruro de [bis (4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color naranja.

15 El dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 8,02 (s, 2H), 7,83-7,69 (m, 4H), 6,98-6,85 (m, 4H), 6,27 (s, 2H), 6,20 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,50 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 3,79 (s, 6H), 1,7-1,5 (m a, 8H), 1,46 (s, 6H), 1,40 (s, 6H), 0,98 (s, 6H), 0,86 (s, 6H)

20 Espectro de FD-MS: M/z 924 (M<sup>+</sup>)

25 [Ejemplo de síntesis comparativo 1]

35 Síntesis de dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

40 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 568 mg (829  $\mu$ mol) de bis(3-clorofenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano y 30 ml de éter de dietilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron gradualmente 1,2 ml (1,9 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,59 M). La mezcla se agitó durante 6 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 265 mg (826  $\mu$ mol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes y se sometió a extracción con hexano. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida para proporcionar un sólido y, a este sólido, se añadió una pequeña cantidad de hexano. La mezcla se dejó reposar a -20 °C. Como resultado, se separó por precipitación un sólido de color amarillo. Este sólido se recogió mediante filtración, se lavó con una pequeña cantidad de hexano y, posteriormente, se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 150 mg (161  $\mu$ mol, 19,4 %) de dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

55 El dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 7,73-7,68 (m, 2H), 7,60-7,57 (m, 1H), 7,52-7,45 (m, 2H), 7,44-7,40 (m, 1H), 7,38-7,32 (m, 1H), 7,07 (td, J = 7,8 Hz, J = 5,4 Hz, 1H), 6,96-6,91 (m, 2H), 5,92-5,85 (m, 4H), 5,16-5,09 (m, 2H), 1,4-1,2 (m a, 8H), 1,11 (s, 6H), 1,06 (s, 3H), 1,04 (s, 3H), 0,68 (s, 3H), 0,61 (s, 3H), 0,52 (s, 3H), 0,50 (s, 3H)

60 Espectro de FD-MS: M/z 932 (M<sup>+</sup>)

[Ejemplo de síntesis 7]

65 Síntesis de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

## (i) Síntesis de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se introdujeron 1,4 g (4,24 mmol) de tetrametiloctahidrodibenzofluoreno y 50 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron lentamente gota a gota 2,7 ml (4,45 mmol) de una solución de hexano de n-butillitio 1,66 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 20 horas. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron 1,47 g (4,66 mmol) de 6,6-bis[4-(dimetilamino)fenil]fulveno. La mezcla se agitó durante 8 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, a la solución de reacción, se añadió una solución acuosa saturada de cloruro de amonio para separar la capa orgánica y la capa acuosa se sometió a extracción con éter de dietilo. Las capas orgánicas resultantes se combinaron, se lavaron una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secaron sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se lavó con éter de dietilo. Como resultado, se obtuvieron 1,8 g (64,0 %) de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)metano en forma de polvo de color blanco. El bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,3 (s), 7,2-6,9 (a), 6,6 (s), 6,6-6,3 (a), 6,5-6,0 (a), 5,2 (s), 2,8 (s), 2,7-2,4 (m), 1,8-1,6 (a), 1,4-1,2 (m)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 0,8 g (1,24 mmol) de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)metano, 30 ml de tolueno deshidratado y 0,4 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,5 ml (2,5 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,66 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 80 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,38 g (1,20 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación, el sólido resultante se lavó con hexano deshidratado y, a continuación, se sometió a extracción con éter de dietilo deshidratado. El producto resultante se concentró de nuevo y, posteriormente, se lavó con éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,60 g (54,2 %) de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8,03 (s, 2H), 7,65-7,58 (m, 4H), 6,73-6,66 (m, 4H), 6,20 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 6,08 (s, 2H), 5,60 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 2,91 (s, 12H), 2,51-2,49 (m, 4H), 1,71-1,66 (m, 8H), 1,47 (s, 6H), 1,40 (s, 6H)

[Ejemplo de síntesis 8]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

## (i) Síntesis de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(tetrametildodecahidrodibenzofluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 200 ml, se añadieron 2,40 g (7,26 mmol) de tetrametildodecahidrodibenzofluoreno y 80 ml de éter de ciclopentil metilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de cloruro de sodio/hielo, se añadieron gradualmente 4,70 ml (7,71 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,64 M). Posteriormente, al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Después de añadir 1,96 g (6,75 mmol) de 6,6-bis(4-metoxifenil)fulveno, la mezcla se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 100 ml de agua. La solución resultante se transfirió a un embudo de separación de 300 ml, a la que se añadieron 100 ml de diclorometano. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se separó y la capa orgánica se lavó tres veces con 100 ml de agua y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. El sólido resultante se lavó con éter de dietilo y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 3,99 g (6,43 mmol, 95,3 %) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(tetrametildodecahidrodibenzofluorenil)metano en forma de sólido de color blanco. El bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(tetrametildodecahidrodibenzofluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,34 (s), 7,09 (s a), 6,63 (s a), 6,40-6,38 (m), 6,27-6,23 (m), 5,26-5,22 (m), 3,72 (s), 2,97 (s a), 2,82 (s a), 2,65-2,42 (m), 1,74-1,58 (m), 1,27-1,17 (m)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 300 ml, se añadieron, por secuencias, 5,07 g (8,16 mmol) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(tetrametildodecahidrodibenzofluorenil)metano, 120 ml de tolueno deshidratado y 1,38 ml (17,0 mmol) de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 10,4 ml (17,1 mmol) de una solución de n-butilitio/hexano (1,64 M). La mezcla se agitó a 45 °C durante 5 horas. Como resultado, se obtuvo una solución de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 200 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar de nuevo una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 2,47 g (7,70 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes, se lavó con éter de dietilo y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se dejó disolver en tolueno, se añadió hexano al mismo. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación poco a poco a presión reducida. Como resultado, se separó por precipitación un sólido de color naranja. Este sólido se recogió mediante filtración, se lavó con hexano y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 4,12 g (4,75 mmol, 61,6 %) de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color naranja.

El dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 8,05 (s, 2H), 7,77-7,64 (m, 4H), 6,93-6,83 (m, 4H), 6,22 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,99 (s, 2H), 5,58 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 3,79 (s, 6H), 2,6-2,4 (m a, 4H), 1,8-1,6 (m a, 8H), 1,47 (s, 6H), 1,41 (s, 6H)

[Ejemplo de síntesis 9]

25 Síntesis de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de 3,3',4,4'-tetrametoxibenzofenona

30 En un matraz de tres bocas de 300 ml, se añadieron 17,3 g (125,2 mmol) de 1,2-dimetoxibenceno y 200 ml de ácido polifosfórico y se agitaron a temperatura ambiente. Además, se añadieron 22,8 g (125,2 mmol) de ácido 3,4-dimetoxibenzoico. La mezcla se calentó a 100 °C y se agitó durante 6 horas. Posteriormente, se añadió el producto de reacción y se retiraron por filtración las sustancias insolubles. El sólido resultante se lavó con etanol. Como resultado, se obtuvieron 26,2 g (69 %) de 3,3',4,4'-tetrametoxibenzofenona en forma de polvo de color blanco. La 3,3',4,4'-tetrametoxibenzofenona se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 7,42 (d, J = 2,0 Hz, 2H), 7,36 (dd, J = 8,2, 2,0 Hz, 2H), 6,89 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 3,95 (s, 6H), 3,93 (s, 6H)

40 (ii) Síntesis de 6,6-bis(3,4-dimetoxifenil)fulveno

45 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 200 ml, se introdujeron 1,74 g (19,8 mmol) de sal de sodio de ciclopentadieno y 100 ml de THF deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron 3,0 ml (27,3 mmol) de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y 4,65 g (15,38 mmol) de 3,3',4,4'-tetrametoxibenzofenona. La mezcla se agitó durante 3 días con calentamiento hasta reflujo a 60 °C. Posteriormente, a la solución de reacción, se añadió una solución acuosa de ácido clorhídrico para separar la capa orgánica. A esto le siguió la extracción con acetato de etilo. La capa orgánica resultante se lavó una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se purificó mediante cromatografía en columna. Como resultado, se obtuvieron 3,0 g (56 %) de 6,6-bis(3,4-dimetoxifenil)fulveno en forma de polvo de color naranja. El 6,6-bis(3,4-dimetoxifenil)fulveno se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 6,89-6,87 (m, 6H), 6,59 (d, J = 6,6 Hz, 2H), 6,32 (d, J = 6,6 Hz, 2H), 3,93 (s, 6H), 3,82 (s, 6H)

55 (iii) Síntesis de bis(3,4-dimetoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)metano

60 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se introdujeron 1,5 g (4,89 mmol) de 2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluoreno y 30 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron lentamente gota a gota 3,1 ml (5,14 mmol) de una solución de hexano de n-butilitio 1,66 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 20 horas. En un baño de hielo-agua, se añadieron 1,71 g (4,9 mmol) de 6,6-bis(3,4-dimetoxifenil)fulveno y la mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución de reacción se inactivó con una solución acuosa de ácido clorhídrico y se sometió a extracción con éter de dietilo. La capa orgánica resultante se lavó una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se lavó con metanol. Como resultado, se obtuvieron 1,9 g (58,0 %) de bis(3,4-dimetoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)metano en forma

de polvo de color blanco. El bis(3,4-dimetoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,4 (s), 7,2-6,3 (a), 5,2 (s), 3,7 (a), 3,5-3,0 (a), 2,3 (s), 1,3 (s)

- 5 (iv) Síntesis de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

10 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 0,8 g (1,22 mmol) de bis(3,4-dimetoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)metano, 30 ml de tolueno deshidratado y 0,4 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,5 ml (2,45 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,66 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 80 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,38 g (1,20 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación y el sólido resultante se lavó con hexano deshidratado y, a continuación, se sometió a extracción con éter de dietilo deshidratado y diclorometano deshidratado. El producto resultante se concentró de nuevo y, posteriormente, se lavó con éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,62 g (56,4 %) de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

25 Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8,06 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 7,46-7,28 (m, 4H), 6,91-6,83 (m, 2H), 6,28-6,27 (m, 2H), 6,17 (t, J = 10,1 Hz, 2H), 5,68-5,60 (m, 2H), 3,90-3,87 (m, 9H), 3,62 (s, 3H), 2,30 (s, 6H), 1,49 (s, 18H)

[Ejemplo de síntesis 10]

30 Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

- (i) Síntesis de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)metano

35 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se introdujeron 1,2 g (3,92 mmol) de 2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluoreno y 40 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron lentamente gota a gota 2,5 ml (4,11 mmol) de una solución de hexano de n-butillitio 1,66 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 20 horas. En un baño de hielo-agua, se añadieron 1,25 g (4,31 mmol) de 6,6-bis(4-metoxifenil)fulveno y la mezcla se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución de reacción se inactivó con una solución acuosa de ácido clorhídrico y se sometió a extracción con éter de dietilo. La capa orgánica resultante se lavó una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se lavó con hexano. Como resultado, se obtuvieron 1,7 g (74 %) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)metano en forma de polvo de color blanco. El bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

45 Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,43 (s), 7,12 (s), 6,68 (s a), 6,32 (s a), 5,22 (s), 3,73 (s), 2,97 (s a), 2,84 (s a), 2,32 (s), 1,38 (s)

- (ii) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

50 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 0,8 g (1,22 mmol) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)metano, 20 ml de tolueno deshidratado y 0,5 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,7 ml (2,75 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,66 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 30 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,41 g (1,28 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación y el sólido resultante se lavó con hexano deshidratado y, a continuación, se sometió a extracción con éter de dietilo deshidratado y diclorometano deshidratado. La solución de diclorometano se concentró de nuevo y, a continuación, se lavó con éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,70 g (79,1 %) de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

65 El dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8,05 (s, 2H), 7,80-7,66 (m, 4H), 6,96-6,84 (m, 4H), 6,25 (t, J = 2,8 Hz,

2H), 6,12 (s, 2H), 5,61 (t, J = 2,8 Hz, 2H), 3,80 (s, 6H), 2,29 (s, 6H), 1,49 (s, 18H)

[Ejemplo de síntesis 11]

5 Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)metano

10 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se añadieron 500 mg (2,25 mmol) de 2,3,6,7-tetrametilfluoreno y 40 ml de éter de t-butilmetilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 1,45 ml (2,36 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,63 M) y la mezcla se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. Después de añadirse 591 mg (2,03 mmol) de 6,6-bis(4-metoxifenil)fulveno, la mezcla se calentó hasta reflujo durante 3 días. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 50 ml de agua. La solución resultante se transfirió a un embudo de separación de 300 ml, a la que se añadieron 50 ml de diclorometano. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se separó y la capa orgánica se lavó tres veces con 50 ml de agua y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. El sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de éter de dietilo. Como resultado, se obtuvo un sólido de color blanco. Además, el disolvente del líquido de lavado se retiró por destilación a presión reducida y el sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de éter de dietilo para recoger un sólido de color blanco, que se combinó, a continuación, con el sólido de color blanco obtenido anteriormente. El sólido resultante se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 793 mg (1,55 mmol, 76,0 %) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)metano.

25 El bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de FD-MS. El valor medido del mismo se muestra a continuación.  
Espectro de FD-MS: M/z 512 (M<sup>+</sup>)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio

30 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron, por secuencias, 272 mg (0,531 mmol) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)metano, 20 ml de tolueno deshidratado y 90  $\mu$ l (1,1 mmol) de THF. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 0,68 ml (1,1 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,63 M). La mezcla se agitó a 45 °C durante 5 horas. Como resultado, se obtuvo una solución de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 20 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar de nuevo una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 164 mg (0,511 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color amarillo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes, se lavó con hexano y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se dejó disolver en una pequeña cantidad de diclorometano y se añadió hexano para realizar la recristalización a -20 °C. Un sólido precipitado se recogió, se lavó con hexano y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 275 mg (0,362 mmol, 70,8 %) de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

45 El dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.  
Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 7,87 (s, 2H), 7,80-7,66 (m, 4H), 6,94-6,83 (m, 4H), 6,24 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 6,15 (s, 2H), 5,65 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 3,80 (s, 6H), 2,47 (s, 6H), 2,05 (s, 6H)  
50 Espectro de FD-MS: M/z 760 (M<sup>+</sup>)

[Ejemplo de síntesis 12]

55 Síntesis de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de bis(4-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)metano

60 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se introdujeron 1,6 g (5,8 mmol) de 2,7-di-t-butilfluoreno y 80 ml de THF deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron lentamente gota a gota 3,9 ml (6,1 mmol) de una solución de hexano de n-butillitio 1,56 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 4 horas. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron 2,30 g (5,8 mmol) de 6,6-bis(4-N-morfolinilfenil)fulveno. La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, a la solución de reacción, se añadió una solución acuosa saturada de cloruro de amonio para separar la capa orgánica y la capa acuosa se sometió extracción con éter de dietilo. Las capas orgánicas resultantes se combinaron, se lavaron una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El

sólido resultante se lavó con metanol. Como resultado, se obtuvieron 1,3 g (32,6 %) de bis(4-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)metano en forma de polvo de color ocre. El bis(4-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,5-7,0 (a), 6,7-6,5 (a), 6,5-6,0 (a), 5,30 (s), 3,9-3,7 (a), 3,3-2,9 (a), 1,2-1,0 (s)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 0,8 g (1,2 mmol) de bis(4-N-morfolinilfenil)(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)metano, 30 ml de tolueno deshidratado y 0,5 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,5 ml (2,4 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,58 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 50 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,381 g (1,2 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación y el producto resultante se lavó con hexano deshidratado y éter de dietilo deshidratado y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano deshidratado. El producto resultante se concentró de nuevo y, posteriormente, se lavó con éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,64 g (58 %) de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,99 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,82-7,67 (m, 4H), 7,54 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 6,96-6,84 (m, 4H), 6,44 (s, 2H), 6,25 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,60 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 3,83 (t, J = 4,8 Hz, 8H), 3,12 (t, J = 4,8 Hz, 8H), 1,05 (s, 18H)

[Ejemplo de síntesis comparativo 2]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 684 g (1,27 mmol) de bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)metano y 50 ml de éter de dietilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron gradualmente 1,7 ml (2,8 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,63 M). La mezcla se agitó durante 17 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 406 mg (1,27 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes y se sometió a extracción con éter de dietilo. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida para proporcionar un sólido y, a este sólido, se añadió una pequeña cantidad de cloruro de metileno. Posteriormente, se añadió hexano. La mezcla se dejó reposar a -20 °C. Como resultado, se separó por precipitación un sólido de color amarillo. Este sólido se recogió mediante filtración, se lavó con una pequeña cantidad de hexano y, posteriormente, se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 131 mg (167 μmol, 13,2 %) de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,99 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,80 (dd, J = 8,0 Hz, 2,2 Hz, 2H), 7,73 (dd, J = 8,0 Hz, 2,2 Hz, 2H), 7,54 (dd, J = 8,9 Hz, 1,6 Hz, 2H), 7,22 (d a, J = 8,9 Hz, 2H), 7,14 (d a, J = 8,6 Hz, 2H), 6,36 (d, J = 0,8 Hz, 2H), 6,26 (t, J = 2,7 Hz, 2H), 5,60 (t, J = 2,7 Hz, 2H), 2,32 (s, 6H), 1,03 (s, 18H)

Espectro de FD-MS: M/z 784 (M<sup>+</sup>)

[Ejemplo de síntesis 13]

Síntesis de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de bis(3,4-dimetoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se introdujeron 1,0 g (5,15 mmol) de 2,7-dimetilfluoreno y 30 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron lentamente gota a gota 3,3 ml (5,40 mmol) de una solución de hexano de n-butillitio 1,66 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 20 horas. En un baño de hielo-agua, se añadieron 1,80 g (5,15 mmol) de 6,6-bis(3,4-dimetoxifenil)fulveno y la mezcla se agitó durante 8 horas a temperatura

ambiente. Posteriormente, la solución de reacción se inactivó con una solución acuosa de ácido clorhídrico y se sometió a extracción con éter de dietilo. La capa orgánica resultante se lavó una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de éter de dietilo.

Como resultado, se obtuvieron 1,7 g (62 %) de bis(3,4-dimetoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano en forma de polvo de color blanco.

10 El bis(3,4-dimetoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.  
Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,3 (a), 7,0-6,8 (a), 6,7-6,5 (a), 6,4-6,2 (a), 5,3 (s), 3,8 (bs), 3,7-3,5 (a), 3,1 (s), 2,2 (s)

15 (ii) Síntesis de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 50 ml, se añadieron 0,8 g (1,47 mmol) de bis(3,4-dimetoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano, 30 ml de tolueno deshidratado y 0,5 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,8 ml (2,94 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,66 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 80 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,38 g (1,20 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación y el sólido resultante se sometió a extracción con éter de dietilo deshidratado y diclorometano deshidratado. A continuación, el disolvente se retiró por destilación y el sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de éter de dietilo deshidratado y diclorometano deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,34 g (29 %) de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.  
Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,93 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,41-7,22 (m, 6H), 6,82 (dd, J = 15,1, 8,6 Hz, 2H), 6,25-6,20 (m, 4H), 5,69-5,62 (m, 2H), 3,85-3,82 (m, 9H), 3,58 (s, 3H), 2,10 (s, 6H)

[Ejemplo de síntesis 14]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

40 (i) Síntesis de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se introdujeron 1,0 g (5,15 mmol) de 2,7-dimetilfluoreno y 30 ml de éter de ciclopentilmetilo deshidratado. A esto, en un baño de hielo-agua, se añadieron lentamente gota a gota 3,3 ml (5,40 mmol) de una solución de hexano de n-butillitio 1,66 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 20 horas. Posteriormente, el producto resultante se enfrió hasta -20 °C y se añadieron 1,5 g (5,17 mmol) de 6,6-bis(4-metoxifenil)fulveno. La mezcla se agitó durante 8 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución de reacción se inactivó con una solución acuosa de ácido clorhídrico y se sometió a extracción con éter de dietilo. La capa orgánica resultante se lavó una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de hexano. Como resultado, se obtuvieron 2,1 g (83 %) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano en forma de polvo de color blanco. El bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,31 (d, J = 7,6 Hz), 7,10 (s a), 6,96 (d, J = 7,6 Hz), 6,84 (s a), 6,62 (s a), 6,41 (s), 6,30-6,24 (m a), 5,29 (s), 3,73 (s a), 3,00 (s a), 2,83 (s a), 2,21 (s), 2,16 (s)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 50 ml, se añadieron 0,8 g (1,65 mmol) de bis(4-metoxifenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano, 30 ml de tolueno deshidratado y 0,5 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 2,1 ml (3,38 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,66 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 80 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,527 g (1,65 mmol) de

tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación, el sólido resultante se lavó con éter de dietilo deshidratado y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano deshidratado. El disolvente se retiró por destilación y el sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,66 g (55 %) de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 7,97 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,80-7,64 (m, 4H), 7,32 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 6,96-6,83 (m, 4H), 6,29 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 6,18 (s, 2H), 5,68 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 3,80 (s, 6H), 2,14 (s, 6H)

[Ejemplo de síntesis comparativo 3]

#### 15 Síntesis de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

##### (i) Síntesis de bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 200 ml, se añadieron 876 mg (4,51 mmol) de 2,7-dimetilfluoreno y 20 ml de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron gradualmente 3,0 ml (4,9 mmol) de una solución de n-butilitio/hexano (1,63 M). La mezcla se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadió una solución de 1,28 g (4,96 mmol) de 6,6-bis(4-metilfenil)fulveno disuelto en 25 ml de THF. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 23 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. La fase orgánica se extrajo, se lavó con 100 ml de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio, con 100 ml de una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y, a continuación, con 100 ml de una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y, posteriormente, se deshidrató con sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un sólido de color amarillo. El sólido resultante se lavó con hexano y metanol y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 880 mg (1,94 mmol, 43,1 %) de bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano en forma de polvo de color amarillo.

El bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de FD-MS. El valor medido del mismo se muestra a continuación.

Espectro de FD-MS: M/z 453 ( $\text{M}^+$ )

##### (ii) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron 843 mg (1,86 mmol) de 4,4'-ditolilciclopentadienil(2,7-dimetilfluorenil)metano y 50 ml de éter de dietilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron gradualmente 2,5 ml (4,0 mmol) de una solución de n-butilitio/hexano (1,59 M). La mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 594 mg (1,86 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 19 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes y se sometió a extracción con cloruro de metileno. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida para proporcionar un sólido y, a este sólido, se añadió una pequeña cantidad de cloruro de metileno y hexano. La mezcla se dejó reposar a  $-20^\circ\text{C}$ . Como resultado, se separó por precipitación un sólido de color amarillo. Este sólido se recogió mediante filtración, se lavó con una pequeña cantidad de hexano y, posteriormente, se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 670 mg (957  $\mu\text{mol}$ , 51,6 %) de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$  y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 7,96 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,76 (dd, J = 8,1 Hz, 2,4 Hz, 2H), 7,67 (dd, J = 7,8 Hz, 1,9 Hz, 2H), 7,31 (dd, J = 8,6 Hz, 1,4 Hz, 2H), 7,20 (d a, J = 7,8 Hz, 2H), 7,10 (d a, J = 7,8 Hz, 2H), 6,28 (t, J = 8,0 Hz, 2H), 6,15 (s a, 2H), 5,68 (t, J = 8,0 Hz, 2H), 2,33 (s, 6H), 2,12 (s, 6H)

Espectro de FD-MS: M/z 700 ( $\text{M}^+$ )

[Ejemplo de síntesis 15]

#### Síntesis de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

##### (i) Síntesis de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 100 ml, se añadieron 867 mg (3,12 mmol) de 3,6-di-t-butilfluoreno y 50 ml de éter de t-butilmetilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 2,10 ml (3,34 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,59 M). Posteriormente, la mezcla se agitó durante 19 horas a temperatura ambiente. Después de añadir 988 mg (3,12 mmol) de 6,6-bis[4-(dimetilamino)fenil]fulveno, la mezcla se calentó hasta reflujo durante 2 días. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 50 ml de agua. La solución resultante de dos capas se transfirió a un embudo de separación de 300 ml, a la que se añadieron 100 ml de éter de dietilo. La solución resultante se agitó varias veces. Posteriormente, la capa acuosa se retiró y la capa orgánica se lavó tres veces con 50 ml de agua y una vez con 50 ml de una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro durante 30 minutos. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un sólido de color marrón, que, a continuación, se recrystalizó a partir de hexano. Como resultado, se obtuvieron 1,07 g (1,81 mmol, 58,0 %) de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano en forma de sólido de color blanco. El bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de FD-MS. El valor medido del mismo se muestra a continuación.

Espectro de FD-MS: M/z 594 (M<sup>+</sup>)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron, por secuencias, 501 mg (841 μmol) de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano, 30 ml de tolueno deshidratado y 0,14 ml (1,7 mmol) de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 1,10 ml (1,75 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,59 M). La mezcla se agitó a 45 °C durante 5 horas. Como resultado, se obtuvo una solución de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 30 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar de nuevo una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 235 mg (735 μmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes, se lavó con hexano y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida para la concentración. Se añadió una pequeña cantidad de hexano para realizar la recrystalización a -20 °C. Un sólido precipitado se lavó con una pequeña cantidad de hexano y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 459 mg (545 μmol, 74,2 %) de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8,04 (d, J = 1,3 Hz, 2H), 7,70-7,60 (m, 4H), 7,08-7,04 (m, 2H), 6,72-6,69 (m, 4H), 6,52-6,48 (m, 2H), 6,24 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,68 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 2,93 (s, 12H), 1,40 (s, 18H) Espectro de FD-MS: M/z 842 (M<sup>+</sup>)

[Ejemplo de síntesis comparativo 4]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 200 ml, se añadieron y agitaron 2,50 g (8,98 mmol) de 3,6-di-t-butilfluoreno y 150 ml de THF deshidratado. Con esta solución enfriada hasta -20 °C, se añadieron gradualmente 5,9 ml (9,26 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,57 M). Posteriormente, la mezcla se agitó durante 14 horas a temperatura ambiente. La solución resultante se enfrió nuevamente hasta -20 °C y, a continuación, se añadió gota a gota una solución de THF de 2,78 g (10,76 mmol) de 6,6-bis(4-metilfenil)fulveno. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 14 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución de reacción se inactivó con una solución acuosa saturada de cloruro de amonio y se sometió a extracción con éter de dietilo. La capa orgánica resultante se lavó una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se lavó con metanol. Como resultado, se obtuvieron 3,45 g (72 %) de bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano en forma de sólido de color blanco. El bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7,5-6,7 (m), 5,38 (s), 3,0-2,8 (a), 2,3 (a), 1,3 (s)

(ii) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>5</sup>-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 50 ml, se añadieron 0,565 g (1,05 mmol) de bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano, 10 ml de tolueno deshidratado y 0,3 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,3 ml (2,11 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,66 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y,

posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 80 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,318 g (1,0 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación y el sólido resultante se sometió a extracción con éter de dietilo deshidratado y diclorometano deshidratado, seguido de la retirada por destilación del disolvente. El sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,32 g (38 %) de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 8,05 (d, J = 1,0 Hz, 2H), 7,76-7,70 (m, 4H), 7,19-7,10 (m, 4H), 7,07 (d, J = 9,2 Hz, 2H), 6,39 (d, J = 9,2 Hz, 2H), 6,25 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,67 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 2,32 (s, 6H), 1,40 (s, 18H)

[Ejemplo de síntesis comparativo 5]

#### Síntesis de dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 50 ml, se añadieron 0,50 g (0,87 mmol) de bis(4-clorofenil)(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano, 20 ml de tolueno deshidratado y 0,4 g de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 1,1 ml (1,73 mmol) de una solución de n-butillitio/hexano (1,67 M). La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y, posteriormente, se agitó durante 4 horas con calentamiento a 40 °C. Después de volver la solución de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se retiró por destilación. Al sólido resultante, se añadieron 80 ml de éter de dietilo deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 0,308 g (0,96 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, la solución se filtró, se concentró y se solidificó mediante secado para proporcionar un sólido. Este sólido se sometió a extracción con hexano deshidratado. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 0,23 g (32 %) de dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo. El dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 8,07 (s, 2H), 7,88-7,73 (m, 4H), 7,44-7,31 (m, 4H), 7,12 (dd, J = 9,2, 2,0 Hz, 2H), 6,35 (d, J = 9,2 Hz, 2H), 6,28 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,63 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 1,41 (s, 18H)

[Ejemplo de síntesis comparativo 6]

#### Síntesis de dicloruro de [difenilmetilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de difenil(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 200 ml, se introdujeron 7,0 g (24,6 mmol) de sal de litio de 3,6-di-t-butilfluoreno y 100 ml de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla hasta -20 °C, se añadieron lentamente gota a gota 16,6 ml (26,9 mmol) de una solución de hexano de n-butillitio 1,62 M. Al tiempo que volvía gradualmente hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 20 horas. Posteriormente, al tiempo que se enfriaba la mezcla hasta -20 °C, se añadieron 6,0 g (26,1 mmol) de 6,6-difenilfulveno. La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución de reacción se inactivó con una solución acuosa de ácido clorhídrico y se sometió a extracción con éter de dietilo. La capa orgánica resultante se lavó una vez con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, una vez con agua y una vez con una solución salina saturada y se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se retiró por destilación. El sólido resultante se lavó con metanol. Como resultado, se obtuvieron 10,2 g (82 %) de difenil(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano en forma de polvo de color blanco.

El difenil(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 7,5 (s), 7,2-6,9 (a), 6,4-6,0 (a), 5,4 (a), 3,2-2,8 (a), 1,3 (s)

(ii) Síntesis de dicloruro de [difenilmetilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 150 ml, se añadieron 3,0 g (5,9 mmol) de difenil(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)metano y 80 ml de éter de dietilo deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo seco, se añadieron gradualmente 7,3 ml (11,8 mmol) de una solución de n-

butillitio/hexano (1,63 M). La mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación para proporcionar un sólido y, a este sólido, se añadieron 100 ml de hexano deshidratado, seguido de enfriamiento hasta -20 °C y, posteriormente, se añadieron 1,76 g (5,5 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación y el sólido resultante se lavó con hexano deshidratado y éter de dietilo deshidratado y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano deshidratado. El disolvente se retiró por destilación y el sólido resultante se lavó con una pequeña cantidad de éter de dietilo deshidratado. Como resultado, se obtuvieron 1,66 g (37 %) de dicloruro de [difenilmetileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-*t*-butilfluorenil)]hafnio en forma de sólido de color amarillo.

El dicloruro de [difenilmetileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-*t*-butilfluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 8,07 (s, 2H), 7,91-7,86 (m, 4H), 7,38-7,30 (m, 6H), 7,07 (dd,  $J = 9,2, 1,5$  Hz, 2H), 6,34 (dd,  $J = 9,2, 1,5$  Hz, 2H), 6,27 (t,  $J = 2,8$  Hz, 2H), 5,68 (t,  $J = 2,8$  Hz, 2H), 1,40 (s, 18H)

[Ejemplo de síntesis 16]

Síntesis de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio

(i) Síntesis de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 ml, se añadieron, por secuencias, 1,52 g (2,17 mmol) de bis[4-(dimetilamino)fenil](ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano, 50 ml de tolueno deshidratado y 0,37 ml (4,6 mmol) de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 2,80 ml (4,59 mmol) de una solución de *n*-butillitio/hexano (1,64 M). La mezcla se agitó a 45 °C durante 5 horas. Como resultado, se obtuvo una solución de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 50 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar de nuevo una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 466 mg (2,00 mmol) de tetracloruro de circonio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 16 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes, se lavó con hexano y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida para la concentración y se añadió una pequeña cantidad de hexano al mismo. Como resultado, se precipitó y recogió un sólido. Este sólido se lavó con hexano y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 750 mg (0,869 mmol, 43,5 %) de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio en forma de sólido de color rojo.

El dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los valores medidos del mismo se muestran a continuación.

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 8,02 (s, 2H), 7,73-7,61 (m, 4H), 6,80-6,68 (m, 4H), 6,30 (s, 2H), 6,23 (t,  $J = 2,6$  Hz, 2H), 5,53 (t,  $J = 2,6$  Hz, 2H), 2,90 (s, 12H), 1,7-1,5 (m a, 8H), 1,46 (s, 6H), 1,39 (s, 6H), 0,98 (s, 6H), 0,84 (s, 6H)

[Ejemplo de síntesis comparativo 7]

Síntesis de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

(i) Síntesis de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metileno( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

En atmósfera de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 200 ml, se añadieron, por secuencias, 3,07 g (4,76 mmol) de bis(4-metilfenil)(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)metano, 80 ml de tolueno deshidratado y 800  $\mu\text{l}$  (9,9 mmol) de THF deshidratado. Al tiempo que se enfriaba la mezcla en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 6,00 ml (9,90 mmol) de una solución de *n*-butillitio/hexano (1,65 M). La mezcla se agitó a 45 °C durante 5 horas. Como resultado, se obtuvo una solución de color rojo. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, se añadieron 100 ml de éter de dietilo deshidratado para proporcionar de nuevo una solución de color rojo. Al tiempo que se enfriaba la solución en un baño de metanol/hielo seco, se añadieron 1,43 g (4,46 mmol) de tetracloruro de hafnio. Al tiempo que se elevaba gradualmente la temperatura hasta temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante 15 horas. Como resultado, se obtuvo una suspensión acuosa de color naranja. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se transfirió a una caja de guantes, se lavó con hexano y, a continuación, se sometió a extracción con diclorometano. Después de retirar el disolvente por destilación a presión reducida, el sólido resultante se dejó disolver en una pequeña cantidad de diclorometano y se añadió hexano al mismo. Posteriormente, el disolvente se retiró por destilación poco a poco a presión reducida. Como resultado, se separó por precipitación un sólido de color naranja. Este sólido se recogió mediante filtración, se lavó con hexano y se secó a presión reducida. Como resultado, se obtuvieron 3,14 g (3,51 mmol, 78,7 %) de dicloruro de [bis(4-

metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio en forma de sólido de color naranja.

El dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio se identificó mediante el espectro de RMN  $^1\text{H}$  y el espectro de FD-MS. Los valores medidos del mismo se muestran a continuación. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 8,02 (s, 2H), 7,82-7,69 (m, 4H), 7,25-7,11 (m, 4H), 6,22 (s, 2H), 6,19 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 5,50 (t, J = 2,6 Hz, 2H), 2,32 (s, 6H), 1,7-1,5 (m a, 8H), 1,46 (s, 6H), 1,39 (s, 6H), 0,94 (s, 6H), 0,83 (s, 6H)

Espectro de FD-MS: M/z 892 ( $\text{M}^+$ )

[Ejemplo 1]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

En un autoclave inoxidable con un volumen interno de 2 l suficientemente purgado de nitrógeno, se introdujeron 850 ml de heptano y 150 ml de 1-octeno y la temperatura del sistema se elevó hasta 147 °C. Posteriormente, se alimentó etileno de tal manera que la presión total se convirtió en 3 MPa-G. Posteriormente, se inyectaron 0,3 mmol de triisobutilaluminio, 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,00020 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con nitrógeno y se ajustó el número de rotaciones en agitación a 250 rpm. De este modo, se inició la polimerización.

Posteriormente, se alimentó de manera continua etileno solo para mantener la presión total en 3 MPa-G. La polimerización se realizó durante 10 minutos a 150 °C. Se añadió una pequeña cantidad de etanol al sistema para terminar la polimerización y, posteriormente, se purgó el etileno sin reaccionar. La solución de polímero resultante se vertió en una cantidad en exceso de metanol para separar por precipitación un polímero. El polímero se recogió mediante filtración y se secó a presión reducida a 120 °C durante una noche.

Como resultado, se obtuvieron 3,1 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,5 % en moles y tenía una  $[\eta] = 6,92$  dl/g.

[Ejemplo 2]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio.

Como resultado, se obtuvieron 15,2 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,2 % en moles y tenía una  $[\eta] = 5,48$  dl/g.

[Ejemplo 3]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00020 mmol de dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00080 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 14,4 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,2 % en moles y tenía una  $[\eta] = 5,30$  dl/g.

[Ejemplo 4]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00006 mmol de dicloruro de (bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -

octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00024 mmol.

5 Como resultado, se obtuvieron 12,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,9 % en moles y tenía una  $[\eta] = 5,29$  dl/g.

[Ejemplo 5]

10 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

15 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00006 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00024 mmol.

20 Como resultado, se obtuvieron 10,2 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,4 % en moles y tenía una  $[\eta] = 5,15$  dl/g.

[Ejemplo 6]

25 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

30 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00006 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00024 mmol.

35 Como resultado, se obtuvieron 17,9 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,8 % en moles y tenía una  $[\eta] = 4,73$  dl/g.

[Ejemplo comparativo 1]

40 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

45 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00010 mmol de dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00040 mmol.

50 Como resultado, se obtuvieron 7,2 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 14,9 % en moles y tenía una  $[\eta] = 4,17$  dl/g.

[Ejemplo 7]

55 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

60 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio.

65 Como resultado, se obtuvieron 23,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 10,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 6,55$  dl/g.

[Ejemplo 8]

65 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio.

5 Como resultado, se obtuvieron 10,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 6,27$  dl/g.

[Ejemplo 9]

10 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

15 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio.

20 Como resultado, se obtuvieron 4,8 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,1 % en moles y tenía una  $[\eta] = 6,59$  dl/g.

[Ejemplo 10]

25 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

30 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio.

Como resultado, se obtuvieron 10,2 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,4 % en moles y tenía una  $[\eta] = 5,37$  dl/g.

35 [Ejemplo 11]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio

40 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio.

45 Como resultado, se obtuvieron 8,3 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 10,6 % en moles y tenía una  $[\eta] = 5,70$  dl/g.

[Ejemplo 12]

50 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio

55 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00050 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00200 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 15,6 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 4,83$  dl/g.

60 [Ejemplo comparativo 2]

Síntesis usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio

65 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio.

Como resultado, se obtuvieron 7,9 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 14,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 3,86$  dl/g.

5 [Ejemplo 13]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

10 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio.

15 Como resultado, se obtuvieron 2,6 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,6 % en moles y tenía una  $[\eta] = 5,59$  dl/g.

[Ejemplo 14]

20 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

25 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio.

Como resultado, se obtuvieron 7,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 5,24$  dl/g.

[Ejemplo comparativo 3]

30 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

35 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio.

40 Como resultado, se obtuvieron 4,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,8 % en moles y tenía una  $[\eta] = 4,32$  dl/g.

[Ejemplo 15]

45 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

50 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00004 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00016 mmol.

55 Como resultado, se obtuvieron 13,3 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,9 % en moles y tenía una  $[\eta] = 4,49$  dl/g.

[Ejemplo comparativo 4]

60 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio.

65 Como resultado, se obtuvieron 3,6 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,2 % en moles y tenía una  $[\eta] = 3,92$  dl/g.

[Ejemplo comparativo 5]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

- 5 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio con 0,00010 mmol de dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00040 mmol.
- 10 Como resultado, se obtuvieron 3,5 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 15,2 % en moles y tenía una  $[\eta] = 3,23$  dl/g.

[Ejemplo comparativo 6]

15 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [difenilmetilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

- La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se reemplazaron 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio con 0,00003 mmol de dicloruro de [difenilmetilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00012 mmol.
- 20

Como resultado, se obtuvieron 2,2 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,8 % en moles y tenía una  $[\eta] = 3,74$  dl/g.

25

[Ejemplo 16]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]circonio

- 30 En un autoclave inoxidable con un volumen interno de 2 l suficientemente purgado de nitrógeno, se introdujeron 300 ml de heptano y 700 ml de 1-octeno y la temperatura del sistema se elevó hasta 147 °C. Posteriormente, se alimentó etileno de tal manera que la presión total se convirtió en 3 MPa-G. Posteriormente, se inyectaron 0,3 mmol de triisobutilaluminio, 0,00010 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]circonio y 0,050 mmol de MMAO con nitrógeno y se ajustó el número de rotaciones en agitación a 250 rpm. De este modo, se inició la polimerización. Posteriormente, se alimentó de manera continua etileno solo para mantener la presión total en 3 MPa-G. La polimerización se realizó durante 10 minutos a 150 °C. Se añadió una pequeña cantidad de etanol al sistema para terminar la polimerización y, posteriormente, se purgó el etileno sin reaccionar. La solución de polímero resultante se vertió en una cantidad en exceso de metanol para separar por precipitación un polímero. El polímero se recogió mediante filtración y se secó a presión reducida a 120 °C durante una noche.
- 35
- 40

Como resultado, se obtuvieron 30,9 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,5 % en moles y tenía una  $[\eta] = 2,72$  dl/g.

45

[Ejemplo comparativo 7]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]circonio

- 50 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 16, excepto en que se reemplazaron 0,00010 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]circonio con 0,00010 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]circonio.
- 55

Como resultado, se obtuvieron 29,1 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,6 % en moles y tenía una  $[\eta] = 2,65$  dl/g.

60

[Ejemplo 17]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio

- 65 En un autoclave inoxidable con un volumen interno de 2 l suficientemente purgado de nitrógeno, se introdujeron 850 ml de heptano y 150 ml de 1-octeno y la temperatura del sistema se elevó hasta 147 °C y, posteriormente, se introdujeron 500 ml de hidrógeno y se alimentó etileno de tal manera que la presión total se convirtió en 3 MPa-G. Posteriormente,

5 se inyectaron 0,3 mmol de triisobutilaluminio, 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,00060 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con nitrógeno y se ajustó el número de rotaciones en agitación a 250 rpm. De este modo, se inició la polimerización. Posteriormente, se alimentó de manera continua etileno solo para mantener la presión total en 3 MPa-G. La polimerización se realizó durante 10 minutos a 150 °C. Se añadió una pequeña cantidad de etanol al sistema para terminar la polimerización y, posteriormente, se purgó el etileno sin reaccionar. La solución de polímero resultante se vertió en una cantidad en exceso de metanol para separar por precipitación un polímero. El polímero se recogió mediante filtración y se secó a presión reducida a 120 °C durante una noche.

10 Como resultado, se obtuvieron 9,7 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,2 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,66$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,69$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 10,5$  g/10 min y una densidad de 881 kg/m<sup>3</sup>. La cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo = 0,1, vinilideno = 0,1, olefina disustituida = 0,1 y olefina trisustituida = 0,1.

15 [Ejemplo 18]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-(dimetilamino)fenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

20 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-(dimetilamino)fenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00020 mmol.

25 Como resultado, se obtuvieron 27,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,8 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,76$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,40$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 8,7$  g/10 min y una densidad de 877 kg/m<sup>3</sup>. La cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), vinilideno < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), olefina disustituida < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable) y olefina trisustituida = 0,1.

30 [Ejemplo 19]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

35 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00020 mmol de dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00080 mmol.

40 Como resultado, se obtuvieron 16,8 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,6 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,90$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,87$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 5,4$  g/10 min y una densidad de 875 kg/m<sup>3</sup>.

45 [Ejemplo 20]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

50 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00006 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxi-3-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00024 mmol.

55 Como resultado, se obtuvieron 18,7 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,6 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,83$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,10$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 6,8$  g/10 min y una densidad de 875 kg/m<sup>3</sup>.

60 [Ejemplo 21]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

65

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00006 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00024 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 19,3 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,4 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,78$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,23$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 7,6$  g/10 min y una densidad de 873 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 22]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00006 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00024 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 25,5 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,7 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,71$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,45$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 9,3$  g/10 min y una densidad de 874 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo comparativo 8]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00010 mmol de dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00040 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 14,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 14,8 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,74$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,38$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 9,4$  g/10 min y una densidad de 866 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 23]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00003 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00012 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 11,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 10,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,90$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,93$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 5,6$  g/10 min y una densidad de 884 kg/m<sup>3</sup>. La cantidad de enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), vinilideno < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), olefina disustituida < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable) y olefina trisustituida = 0,1.

[Ejemplo 24]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en

una cantidad de 0,00020 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 22,8 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 10,6 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,80$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,16$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 7,1$  g/10 min y una densidad de 881 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 25]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00020 mmol de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00080 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 17,2 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,4 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,88$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,80$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 4,8$  g/10 min y una densidad de 876 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 26]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00003 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00012 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 12,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,4 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,92$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,87$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 5,4$  g/10 min y una densidad de 879 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 27]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00020 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 17,3 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 10,5 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,79$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,20$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 7,2$  g/10 min y una densidad de 881 kg/m<sup>3</sup>. La cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), vinilideno < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), olefina disustituida < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable) y olefina trisustituida = 0,1.

[Ejemplo 28]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00040 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00160 mmol.

Como resultado, se obtuvieron 18,5 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 2,04$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,64$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 3,8$  g/10 min y una densidad de 874 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo comparativo 9]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio

5 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00005 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00020 mmol.

10 Como resultado, se obtuvieron 14,4 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,5 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,84$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,24$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 8,9$  g/10 min y una densidad de 870 kg/m<sup>3</sup>.

15 [Ejemplo 29]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

20 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00030 mmol de dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00120 mmol.

25 Como resultado, se obtuvieron 12,1 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,2 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,86$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,88$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 5,2$  g/10 min y una densidad de 874 kg/m<sup>3</sup>.

30 [Ejemplo 30]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

35 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00010 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00040 mmol.

40 Como resultado, se obtuvieron 24,0 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,4 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,85$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,24$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 7,4$  g/10 min y una densidad de 879 kg/m<sup>3</sup>.

45 [Ejemplo comparativo 10]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio

50 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00008 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00032 mmol.

55 Como resultado, se obtuvieron 16,9 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 11,7 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,89$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,96$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 6,2$  g/10 min y una densidad de 877 kg/m<sup>3</sup>.

60 [Ejemplo 31]

Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-(dimetilamino)fenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

65 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -

ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00003 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00012 mmol.

- 5 Como resultado, se obtuvieron 16,3 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,86$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,98$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 6,1$  g/10 min y una densidad de 876 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo comparativo 11]

- 10 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

- 15 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00010 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00040 mmol.

- 20 Como resultado, se obtuvieron 21,3 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,1 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,58$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,95$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 13,2$  g/10 min y una densidad de 873 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo comparativo 12]

- 25 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

- 30 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00020 mmol de dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00080 mmol.

- 35 Como resultado, se obtuvieron 14,8 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 15,2 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,81$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,13$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 8,1$  g/10 min y una densidad de 866 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo comparativo 13]

- 40 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [difenilmetilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio

- 45 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 17, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 400 ml, en que se reemplazaron 0,00015 mmol de dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio con 0,00008 mmol de dicloruro de [difenilmetilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio y en que se usó tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio en una cantidad de 0,00032 mmol.

- 50 Como resultado, se obtuvieron 8,6 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,8 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,90$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,90$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 6,0$  g/10 min y una densidad de 870 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 32]

- 55 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio

- 60 En un autoclave inoxidable con un volumen interno de 2 l suficientemente purgado de nitrógeno, se introdujeron 300 ml de heptano y 700 ml de 1-octeno y la temperatura del sistema se elevó hasta 147 °C. Posteriormente, se introdujeron 400 ml de hidrógeno y se alimentó etileno de tal manera que la presión total se convirtió en 3 MPa-G. Posteriormente, se inyectaron 0,3 mmol de triisobutilaluminio, 0,00010 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio y 0,050 mmol de MMAO con nitrógeno y se ajustó el número de rotaciones en agitación a 250 rpm. De este modo, se inició la polimerización. Posteriormente, se alimentó de manera continua etileno solo para mantener la presión total en 3 MPa-G. La polimerización se realizó durante 10 minutos a 150 °C. Se añadió una pequeña cantidad de etanol al sistema para terminar la polimerización y,

posteriormente, se purgó el etileno sin reaccionar. La solución de polímero resultante se vertió en una cantidad en exceso de metanol para separar por precipitación un polímero. El polímero se recogió mediante filtración y se secó a presión reducida a 120 °C durante una noche.

- 5 Como resultado, se obtuvieron 38,5 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 12,4 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,71$  dl/g.

[Ejemplo comparativo 14]

- 10 Copolimerización de etileno/1-octeno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 32, excepto en que se reemplazaron 0,00010 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio con 0,00010 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio.

- 15 Como resultado, se obtuvieron 21,5 g de un copolímero de etileno-1-octeno. El polímero resultante contenía 1-octeno en una cantidad del 13,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,74$  dl/g.

20 [Ejemplo 33]

Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

- 25 En un autoclave inoxidable con un volumen interno de 2 l suficientemente purgado de nitrógeno, se introdujeron 900 ml de heptano y 45 g de 1-buteno y la temperatura del sistema se elevó hasta 147 °C. Posteriormente, se alimentó etileno de tal manera que la presión total se convirtió en 3 MPa-G. Posteriormente, se inyectaron 0,3 mmol de triisobutilaluminio, 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con nitrógeno y se ajustó el número de cantidades de rotación a 400 rpm. De este modo, se inició la polimerización. Posteriormente, se alimentó de manera continua etileno solo para mantener la presión total en 3 MPa-G. La polimerización se realizó durante 10 minutos a 150 °C. Se añadió una pequeña cantidad de etanol al sistema para terminar la polimerización y, posteriormente, se purgó el etileno sin reaccionar. La solución de polímero resultante se vertió en una cantidad en exceso de metanol para separar por precipitación un polímero. El polímero se recogió mediante filtración y se secó a presión reducida a 120 °C durante una noche.

- 30 Como resultado, se obtuvieron 44,7 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 7,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 9,0$  dl/g y una densidad de 895 kg/m<sup>3</sup>.

40 [Ejemplo 34]

Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

- 45 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 33, excepto en que se reemplazaron 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con 0,00050 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0050 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio.

- 50 Como resultado, se obtuvieron 20,7 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 7,3 % en moles y tenía una  $[\eta] = 9,8$  dl/g y una densidad de 894 kg/m<sup>3</sup>.

55 [Ejemplo comparativo 15]

Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

- 60 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 33, excepto en que se reemplazaron 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con 0,00080 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0080 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y en que el tiempo de polimerización se cambió a 5 minutos.

- 65 Como resultado, se obtuvieron 54,9 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno

en una cantidad del 7,3 % en moles y tenía una  $[\eta] = 6,7$  dl/g y una densidad de 896 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 35]

5 Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

10 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 33, excepto en que se introdujo 1-buteno en una cantidad de 50 g, en que se reemplazaron 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con 0,00022 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0022 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y en que el tiempo de polimerización se cambió a 6 minutos.

15 Como resultado, se obtuvieron 53,6 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 6,1 % en moles y tenía una  $[\eta] = 8,7$  dl/g y una densidad de 897 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 36]

20 Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

25 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 33, excepto en que se introdujo 1-buteno en una cantidad de 50 g y en que se reemplazaron 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con 0,00050 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0050 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio.

30 Como resultado, se obtuvieron 24,1 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 7,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 10,2$  dl/g y una densidad de 895 kg/m<sup>3</sup>.

[Ejemplo 37]

35 Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

40 En un autoclave inoxidable con un volumen interno de 2 l suficientemente purgado de nitrógeno, se introdujeron 900 ml de heptano, 45 g de 1-buteno y 500 ml de hidrógeno y la temperatura del sistema se elevó hasta 147 °C. Posteriormente, se alimentó etileno de tal manera que la presión total se convirtió en 3 MPa-G. Posteriormente, se inyectaron 0,3 mmol de triisobutilaluminio, 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con nitrógeno y se ajustó el número de rotaciones en agitación a 400 rpm. De este modo, se inició la polimerización. Posteriormente, se alimentó de manera continua etileno solo para mantener la presión total en 3 MPa-G. La polimerización se realizó durante 10 minutos a 150 °C. Se añadió una pequeña cantidad de etanol al sistema para terminar la polimerización y, posteriormente, se purgó el etileno sin reaccionar. La solución de polímero resultante se vertió en una cantidad en exceso de metanol para separar por precipitación un polímero. El polímero se recogió mediante filtración y se secó a presión reducida a 120 °C durante una noche.

50 Como resultado, se obtuvieron 46,4 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 6,0 % en moles y tenía una  $[\eta] = 2,00$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,94$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 5,7$  g/10 min y una densidad de 907 kg/m<sup>3</sup>. La cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), vinilideno < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), olefina disustituida < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable) y olefina trisustituida = 0,1.

55 [Ejemplo 38]

Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

60 La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 600 ml, en que se reemplazaron 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con 0,00050 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0050 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y en que el tiempo de polimerización se cambió a 15 minutos.

65

Como resultado, se obtuvieron 45,1 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 6,5 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,81$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,45$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 8,3$  g/10 min y una densidad de  $905 \text{ kg/m}^3$ . La cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), vinilideno < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), olefina disustituida < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable) y olefina trisustituida = 0,1.

[Ejemplo comparativo 16]

Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 550 ml y en que se reemplazaron 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con 0,00080 mmol de dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0080 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio.

Como resultado, se obtuvieron 46,6 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 6,7 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,81$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,35$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 8,3$  g/10 min y una densidad de  $904 \text{ kg/m}^3$ . La cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), vinilideno < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), olefina disustituida = 0,1 y olefina trisustituida = 0,1.

[Ejemplo 39]

Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto en que se introdujo 1-buteno en una cantidad de 50 g, en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 600 ml y en que se reemplazaron 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con 0,00022 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0022 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio.

Como resultado, se obtuvieron 61,3 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 5,8 % en moles y tenía una  $[\eta] = 1,82$  dl/g, un  $MFR_2 = 1,30$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 7,9$  g/10 min y una densidad de  $906 \text{ kg/m}^3$ . La cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), vinilideno < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), olefina disustituida = 0,1 y olefina trisustituida = 0,1.

[Ejemplo 40]

Copolimerización de etileno/1-buteno usando dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

La polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto en que se introdujo 1-buteno en una cantidad de 50 g, en que se introdujo hidrógeno en una cantidad de 600 ml y en que se reemplazaron 0,00055 mmol de dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0055 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con 0,00050 mmol de dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio y 0,0050 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio.

Como resultado, se obtuvieron 51,0 g de un copolímero de etileno-1-buteno. El polímero resultante contenía 1-buteno en una cantidad del 5,9 % en moles y tenía una  $[\eta] = 2,05$  dl/g, un  $MFR_2 = 0,87$  g/10 min, un  $MFR_{10} = 4,9$  g/10 min y una densidad de  $904 \text{ kg/m}^3$ . La cantidad de los enlaces dobles de cadena molecular (número/1.000 carbonos) fue la siguiente: vinilo < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), vinilideno < 0,1 (por debajo del límite inferior detectable), olefina disustituida = 0,1 y olefina trisustituida = 0,1.

Tabla 1. Resultados de la polimerización de la copolimerización de etileno/1-octeno

	Componente (A)		Componente (B-1)		Componente (B-2)		Componente (B)		Cantidad añadida de 1-octeno	Cantidad añadida de hidrógeno	Temperatura de polimerización	Tiempo de polimerización
	Tipo Nota 1)	mmol	Tipo Nota 2)	mmol	Tipo Nota 3)	mmol	Tipo Nota 4)	mmol				
Ejemplo 1	i	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	0	150	10
Ejemplo 17	i	0,00015	a	0,3	-	-	c	0,00060	150	500	150	10
Ejemplo 2	ii	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	0	150	10
Ejemplo 18	ii	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	400	150	10
Ejemplo 3	iii	0,00020	a	0,3	-	-	c	0,00080	150	0	150	10
Ejemplo 19	iii	0,00020	a	0,3	-	-	c	0,00080	150	400	150	10
Ejemplo 4	iv	0,00006	a	0,3	-	-	c	0,00024	150	0	150	10
Ejemplo 20	iv	0,00006	a	0,3	-	-	c	0,00024	150	400	150	10
Ejemplo 5	v	0,00006	a	0,3	-	-	c	0,00024	150	0	150	10
Ejemplo 21	v	0,00006	a	0,3	-	-	c	0,00024	150	400	150	10
Ejemplo 6	vi	0,00006	a	0,3	-	-	c	0,00024	150	0	150	10
Ejemplo 22	vi	0,00006	a	0,3	-	-	c	0,00024	150	400	150	10
Ej. comp. 1	vii	0,00010	a	0,3	-	-	c	0,00040	150	0	150	10
Ej. comp. 8	vii	0,00010	a	0,3	-	-	c	0,00040	150	400	150	10
Ejemplo 7	viii	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	0	150	10
Ejemplo 23	viii	0,00003	a	0,3	-	-	c	0,00012	150	500	150	10
Ejemplo 8	ix	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	0	150	10
Ejemplo 24	ix	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	500	150	10
Ejemplo 9	x	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	0	150	10
Ejemplo 25	x	0,00020	a	0,3	-	-	c	0,00080	150	500	150	10
Ejemplo 10	xi	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	0	150	10
Ejemplo 26	xi	0,00003	a	0,3	-	-	c	0,00012	150	500	150	10
Ejemplo 11	xii	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	0	150	10
Ejemplo 27	xii	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	500	150	10
Ejemplo 12	xiii	0,00050	a	0,3	-	-	c	0,00200	150	0	150	10
Ejemplo 28	xiii	0,00040	a	0,3	-	-	c	0,00160	150	400	150	10
Ej. comp. 2	xiv	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	0	150	10
Ej. comp. 9	xiv	0,00005	a	0,3	-	-	c	0,00020	150	400	150	10

Tabla 1 (continuación). Resultados de la polimerización de la copolimerización de etileno/1-octeno

	Componente (A)		Componente (B)								Cantidad añadida de 1-octeno	Cantidad añadida de hidrógeno	Temperatura de polimerización	Tiempo de polimerización
	(B-1)		(B-2)		(B-3)		Tipo Nota 4)	mmol	Tipo Nota 3)	mmol				
	Tipo Nota 1)	mmol	Tipo Nota 2)	mmol	Tipo Nota 3)	mmol								
Ejemplo 13	xv	0,00005	a	0,3	-	-	-	c	0,00020	150	0	150	150	10
Ejemplo 29	xv	0,00030	a	0,3	-	-	-	c	0,00120	150	500	150	150	10
Ejemplo 14	xvi	0,00005	a	0,3	-	-	-	c	0,00020	150	0	150	150	10
Ejemplo 30	xvi	0,00010	a	0,3	-	-	-	c	0,00040	150	400	150	150	10
Ej. comp. 3	xvii	0,00005	a	0,3	-	-	-	c	0,00020	150	0	150	150	10
Ej. comp. 10	xvii	0,00008	a	0,3	-	-	-	c	0,00032	150	400	150	150	10
Ejemplo 15	xviii	0,00004	a	0,3	-	-	-	c	0,00016	150	0	150	150	10
Ejemplo 31	xviii	0,00003	a	0,3	-	-	-	c	0,00012	150	400	150	150	10
Ej. comp. 4	xix	0,00005	a	0,3	-	-	-	c	0,00020	150	0	150	150	10
Ej. comp. 11	xix	0,00010	a	0,3	-	-	-	c	0,00040	150	400	150	150	10
Ej. comp. 5	xx	0,00010	a	0,3	-	-	-	c	0,00040	150	0	150	150	10
Ej. comp. 12	xx	0,00020	a	0,3	-	-	-	c	0,00080	150	400	150	150	10
Ej. comp. 6	xxi	0,00003	a	0,3	-	-	-	c	0,00012	150	0	150	150	10
Ej. comp. 13	xxi	0,00008	a	0,3	-	-	-	c	0,00032	150	400	150	150	10
Ejemplo 16	xxii	0,00010	a	0,3	b	0,050	-	-	-	700	0	150	150	10
Ejemplo 32	xxii	0,00010	a	0,3	b	0,050	-	-	-	700	400	150	150	10
Ej. comp. 7	xxiii	0,00010	a	0,3	b	0,050	-	-	-	700	0	150	150	10
Ej. comp. 14	xxiii	0,00010	a	0,3	b	0,050	-	-	-	700	400	150	150	10

Tabla 1 (continuación). Resultados de la polimerización de la copolimerización de etileno/1-octeno

Ejemplo	Rendimiento de polímero		uso kg/mmol- M	Contenido de 1-octeno % en moles	[η] dl/g	relación de [η] (Nota 5)	MFR <sub>2</sub> g/10 min	MFR <sub>10</sub> g/10 min	Densidad kg/m <sup>3</sup>	Cantidad de enlace doble de cadena molecular			
	g									vinilo Número/1.000C	vinilideno Número/1.000C	disustituido Número/1.000C	trisustituido Número/1.000C
Ejemplo 1	3,1		62	12,5	6,92	-							
Ejemplo 17	9,7		65	11,2	1,66	0,24	1,69	10,5	881	0,1	0,1	0,1	0,1
Ejemplo 2	15,2		303	12,2	5,48	-							
Ejemplo 18	27,0		541	11,8	1,76	0,32	1,40	8,7	877	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
Ejemplo 3	14,4		72	13,2	5,30	-							
Ejemplo 19	16,8		84	12,6	1,90	0,36	0,87	5,4	875				
Ejemplo 4	12,0		199	12,9	5,29	-							
Ejemplo 20	18,7		311	12,6	1,83	0,35	1,10	6,8	875				
Ejemplo 5	10,2		171	13,4	5,15	-							
Ejemplo 21	19,3		322	13,4	1,78	0,35	1,23	7,6	873				
Ejemplo 6	17,9		299	12,8	4,73	-							
Ejemplo 22	25,5		425	12,7	1,71	0,36	1,45	9,3	874				
Ej. comp. 1	7,2		72	14,9	4,17	-							
Ej. comp. 8	14,0		140	14,8	1,74	0,42	1,38	9,4	866				
Ejemplo 7	23,0		460	10,0	6,55	-							
Ejemplo 23	11,0		367	10,0	1,90	0,29	0,93	5,6	884	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
Ejemplo 8	10,0		201	11,0	6,27	-							
Ejemplo 24	22,8		457	10,6	1,80	0,29	1,16	7,1	881				
Ejemplo 9	4,8		96	12,1	6,59	-							
Ejemplo 25	17,2		86	12,4	1,88	0,29	0,80	4,8	876				
Ejemplo 10	10,2		204	11,4	5,37	-							
Ejemplo 26	12,0		399	11,4	1,92	0,36	0,87	5,4	879				
Ejemplo 11	8,3		165	10,6	5,70	-							
Ejemplo 27	17,3		345	10,5	1,79	0,31	1,20	7,2	881	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
Ejemplo 12	15,6		31	13,0	4,83	-							
Ejemplo 28	18,5		46	13,0	2,04	0,42	0,64	3,8	874				
Ej. comp. 2	7,9		158	14,0	3,86	-							
Ej. comp. 9	14,4		287	13,5	1,84	0,48	1,24	8,9	870				

Tabla 1 (continuación). Resultados de la polimerización de la copolimerización de etileno/1-octeno (continuación)

Ejemplo	Rendimiento de polímero		uso kg/mmol- M	Contenido de 1-octeno		relación de $[\eta]$ Nota 5)	MFR <sub>2</sub> g/10 min	MFR <sub>10</sub> g/10 min	Densidad kg/m <sup>3</sup>	Cantidad de enlace doble de cadena molecular			
	g			% en moles	dl/g					vinilo Número/1.000C	vinilideno Número/1.000C	disustituido Número/1.000C	trisustituido Número/1.000C
Ejemplo 13	2,6		52	12,6	5,59	-							
Ejemplo 29	12,1		40	13,2	1,86	0,33	0,88	5,2	874				
Ejemplo 14	7,0		140	12,0	5,24	-							
Ejemplo 30	24,0		240	11,4	1,85	0,35	1,24	7,4	879				
Ej. comp. 3	4,0		80	11,8	4,32	-							
Ej. comp. 10	16,9		212	11,7	1,89	0,44	0,96	6,2	877				
Ejemplo 15	13,3		333	11,9	4,49	-							
Ejemplo 31	16,3		545	12,0	1,86	0,41	0,98	6,1	876				
Ej. comp. 4	3,6		71	13,2	3,92	-							
Ej. comp. 11	21,3		213	13,1	1,58	0,40	1,95	13,2	873				
Ej. comp. 5	3,5		35	15,2	3,23	-							
Ej. comp. 12	14,8		74	15,2	1,81	0,56	1,13	8,1	866				
Ej. comp. 6	2,2		75	13,8	3,74	-							
Ej. comp. 13	8,6		108	13,8	1,90	0,51	0,90	6,0	870				
Ejemplo 16	30,9		309	12,5	2,72	-							
Ejemplo 32	38,5		385	12,4	1,71	0,63							
Ej. comp. 7	29,1		291	12,6	2,65	-							
Ej. comp. 14	21,5		215	13,0	1,74	0,66							

Nota 1) Como componente (A), se usaron los compuestos de metaloceno reticulado que se muestran a continuación.

- 5 i:  
dicloruro de [bis(4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- ii:  
dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- 10 iii:  
dicloruro de [bis(3-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- iv:  
dicloruro de [bis (4-metoxi-3-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- 15 v:  
dicloruro de [bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- vi:  
dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- 20 vii:  
dicloruro de [bis(3-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- viii:  
dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- 25 ix:  
dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrobenzofluorenil)]hafnio
- 30 x:  
dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio
- xi:  
dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetil-3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio
- 35 xii:  
dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,3,6,7-tetrametilfluorenil)]hafnio
- xiii:  
dicloruro de [bis (4-N-morfolinilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio
- xiv:  
dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-di-t-butilfluorenil)]hafnio
- 45 xv:  
dicloruro de [bis(3,4-dimetoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio
- xvi:  
dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio
- 50 xvii:  
dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -2,7-dimetilfluorenil)]hafnio
- xviii:  
dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio
- 55 xix:  
dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio
- 60 xx:  
dicloruro de [bis(4-clorofenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio
- xxi:  
dicloruro de [difenilmetilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -3,6-di-t-butilfluorenil)]hafnio
- 65 xxii:

dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio

xxiii:

dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]circonio

5

Nota 2) Como componente (B-1), se usó un compuesto organometálico que se muestra a continuación.

a: triisobutilaluminio

10

Nota 3) Como componente (B-2), se usó un compuesto organometálico que se muestra a continuación.

b: MMAO

15

Nota 4) Como componente (B-3), se usó un compuesto que reacciona con el compuesto (A) de metaloceno reticulado para formar un par iónico, que se muestra a continuación.

c: tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio

20

Nota 5) Relación de  $[\eta]$  proporcionada en el momento de la polimerización con la adición de hidrógeno respecto a la  $[\eta]$  proporcionada en el momento de la polimerización sin la adición de hidrógeno

Tabla 2. Resultados de la polimerización de la copolimerización de etileno/1-buteno

	Componente (A)		Componente (B)			Cantidad añadida de 1-buteno ml	Cantidad añadida de hidrógeno ml	Temperatura de polimerización °C	Tiempo de polimerización min
	Tipo Nota 1)	mmol	(B-1)		(B-3)				
			Tipo Nota 2)	mmol	Tipo Nota 3)				
Ejemplo 33	ii	0,00055	a	0,3	c	45	0	150	10
Ejemplo 37	ii	0,00055	a	0,3	c	45	500	150	10
Ejemplo 34	vi	0,00050	a	0,3	c	45	0	150	10
Ejemplo 38	vi	0,00050	a	0,3	c	45	600	150	15
Ej. comp. 15	xxiv	0,00080	a	0,3	c	45	0	150	5
Ej. comp. 16	xxiv	0,00080	a	0,3	c	45	550	150	10
Ejemplo 35	viii	0,00022	a	0,3	c	50	0	150	6
Ejemplo 39	viii	0,00022	a	0,3	c	50	600	150	10
Ejemplo 36	ix	0,00050	a	0,3	c	50	0	150	10
Ejemplo 40	ix	0,00050	a	0,3	c	50	600	150	10

Tabla 2 (continuación). Resultados de la polimerización de la copolimerización de etileno/1-buteno

	Rendimiento de polímero	uso	Contenido de 1-buteno		relación de $[\eta]$ Nota 4)	MFR <sub>2</sub>	MFR <sub>10</sub>	Densidad	Cantidad de enlace doble de cadena molecular			
			% en moles	dl/g					vinilo	vinilideno	disustituido	trisustituido
	g	kg/mmol-M				g/10 min	g/10 min	kg/m <sup>3</sup>	Número/1.000C	Número/1.000C	Número/1.000C	Número/1.000C
Ejemplo 33	44,7	81	7,0	9,0				895				
Ejemplo 37	46,4	84	6,0	2,00	0,22	0,94	5,7	907	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
Ejemplo 34	20,7	41	7,3	9,8				894				
Ejemplo 38	45,1	90	6,5	1,81	0,18	1,45	8,3	905	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
Ej. comp. 15	54,9	69	7,3	6,7				896				
Ej. comp. 16	46,6	58	6,7	1,81	0,27	1,35	8,3	904	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1
Ejemplo 35	53,6	247	6,1	8,7				897				
Ejemplo 39	61,3	279	5,8	1,82	0,21	1,30	7,9	906	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1
Ejemplo 36	24,1	48	7,0	10,2				895				
Ejemplo 40	51,0	102	5,9	2,05	0,20	0,87	4,9	904	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1

Nota 1) Como componente (A), se usaron los compuestos de metaloceno reticulado que se muestran a continuación.

- 5 ii:  
dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio
- vi:  
dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio
- 10 viii:  
dicloruro de [bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio
- ix:  
dicloruro de [bis(4-metoxifenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -tetrametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio
- 15 xxiv:  
dicloruro de [bis(4-metilfenil)metilen( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^5$ -octametiloctahidrodibenzofluorenil)]hafnio

Nota 2) Como componente (B-1), se usó un compuesto organometálico que se muestra a continuación.

- 20 a: triisobutilaluminio

Nota 3) Como componente (B-3), se usó un compuesto que reacciona con el compuesto (A) de metaloceno reticulado para formar un par iónico, que se muestra a continuación.

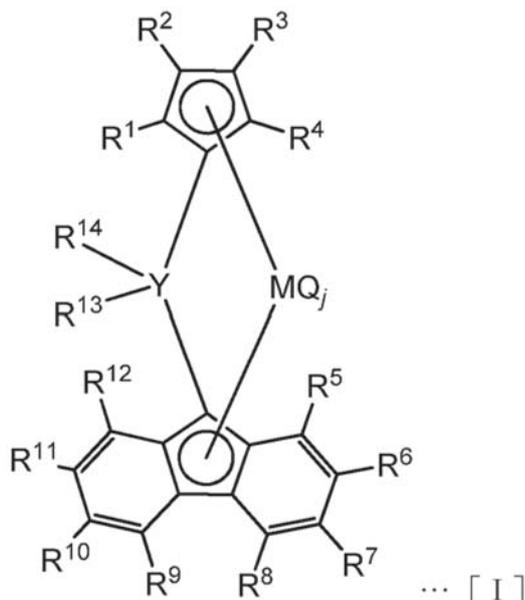
- 25 c: tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio

Nota 4) Relación de  $[\eta]$  proporcionada en el momento de la polimerización con la adición de hidrógeno respecto a la  $[\eta]$  proporcionada en el momento de la polimerización sin la adición de hidrógeno

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, que comprende copolimerizar etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

- (A) un compuesto de metaloceno reticulado representado mediante la siguiente Fórmula [I] general y  
 (B) al menos un compuesto seleccionado de (B-1) un compuesto organometálico, (B-2) un oxicompuento de organoaluminio y (B-3) un compuesto que reacciona con el compuesto (A) de metaloceno reticulado para formar un par iónico,



en el que Y se selecciona de un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio y un átomo de estaño,

M es un átomo de titanio, un átomo de circonio o un átomo de hafnio,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí,

los sustituyentes adyacentes de  $R^1$  a  $R^{12}$  se pueden enlazar entre sí para formar un anillo,

$R^{13}$  y  $R^{14}$  son, cada uno, un grupo arilo o un grupo arilo sustituido y pueden ser iguales o diferentes entre sí cuando ambos son grupos arilo sustituidos,

al menos uno de  $R^{13}$  y  $R^{14}$  es un grupo arilo sustituido, siendo dicho grupo arilo sustituido un grupo arilo sustituido en el que uno o más átomos de hidrógeno de un grupo arilo están, cada uno, sustituidos con un sustituyente donador de electrones que tiene una constante de sustituyente de Hammett  $\sigma$  de no más de -0,2,

en el que cuando el grupo arilo sustituido tiene una pluralidad de los sustituyentes donadores de electrones, estos sustituyentes donadores de electrones pueden ser iguales o diferentes entre sí, teniendo dicho grupo arilo sustituido opcionalmente un sustituyente que es un sustituyente distinto del sustituyente donador de electrones y se selecciona de un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno, en el que cuando el grupo arilo sustituido tiene una pluralidad de los sustituyentes, estos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí,

Q se selecciona de un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un ligando aniónico y un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, en una combinación de los mismos o diferentes tipos,

j es un número entero de 1 a 4, y

el sustituyente donador de electrones es un grupo seleccionado de un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno; y

en el que la polimerización se lleva a cabo de tal manera que se obtiene un polímero basado en etileno en el que la proporción de unidades constituyentes derivadas de etileno no es de menos del 50 % en moles cuando el total de unidades constituyentes derivadas de monómeros en el polímero es del 100 % en moles.

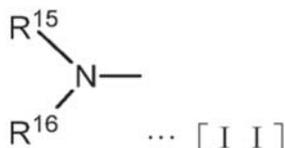
2. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:

- (a) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en la Fórmula [I] general son todos átomos de hidrógeno; y/o  
 (b) Y en la Fórmula [I] general es un átomo de carbono; y/o  
 (c) R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> en la Fórmula [I] general son todos átomos de hidrógeno; y/o  
 (d) M en la Fórmula [I] general es hafnio.

3. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en la Fórmula [I] general son el mismo grupo arilo sustituido.

4. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo seleccionado de un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno en la posición meta y/o la posición para con respecto al enlace a Y.

5. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene nitrógeno representado mediante la siguiente Fórmula [II] general:



en el que R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son, cada uno, un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene oxígeno y un grupo que contiene halógeno, pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo y una línea trazada en el lado derecho de N representa el enlace al grupo fenilo.

6. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en la Fórmula [I] general son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene oxígeno representado mediante la siguiente Fórmula [III] general:



en el que R<sup>17</sup> es un átomo o un sustituyente seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene halógeno y una línea trazada en el lado derecho de O representa el enlace al grupo fenilo.

7. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que al menos dos de R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> en la Fórmula [I] general son, cada uno, un sustituyente seleccionado de un grupo hidrocarburo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un átomo de halógeno y un grupo que contiene halógeno.

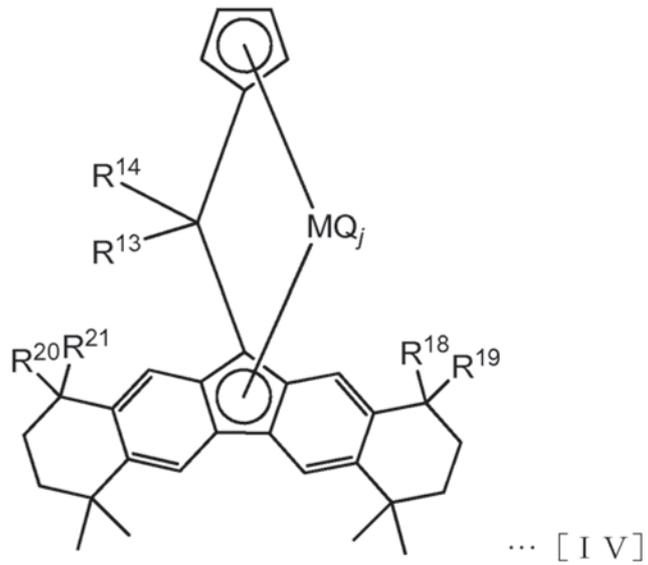
8. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con la reivindicación 7, en el que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> y/o R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> en la Fórmula [I] general están enlazados entre sí para formar un anillo.

9. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con la reivindicación 8, en el que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> en la Fórmula [I] general están enlazados ambos entre sí para formar un anillo.

10. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los anillos formados mediante el enlace de R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> en la Fórmula [I] general entre sí son, cada uno, un anillo de cinco elementos a siete elementos.

11. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los anillos formados mediante el enlace de R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> en la Fórmula [I] general entre sí son, cada uno, un anillo de seis elementos.

12. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el etileno y una α-olefina se copolimerizan en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un compuesto de metalloceno reticulado representado mediante la siguiente Fórmula [IV] general:



en el que M es un átomo de titanio, un átomo de circonio o un átomo de hafnio,  
 R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son, cada uno, un grupo fenilo sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un  
 5 grupo que contiene nitrógeno representado mediante la Fórmula [II] general o son, cada uno, un grupo fenilo  
 sustituido que contiene, como sustituyente donador de electrones, un grupo que contiene oxígeno representado  
 mediante la Fórmula [III] general,  
 R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> son, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  
 Q se selecciona de un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un  
 10 ligando aniónico y un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, en una combinación  
 de los mismos o diferentes tipos, y  
 j es un número entero de 1 a 4.

13. El proceso para la producción de un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de acuerdo con una cualquiera de las  
 15 reivindicaciones 1 a 12, en el que la temperatura de polimerización es de 100 a 300 °C.