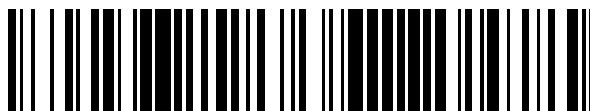


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 787**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/642** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2017 PCT/US2017/025022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2017 WO17173080**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2017 E 17717596 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3436487**

54 Título: **Sistemas catalíticos para polimerización de olefinas y métodos de uso de los mismos**

30 Prioridad:

**31.03.2016 US 201662316015 P**

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

**28.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAILEY, BRAD C.;  
CHRISTIANSON, MATTHEW D.;  
DAVIS, ANNA V.;  
PATTON, JASSON T. y  
PAINE, TOMAS D.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 775 787 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

Sistemas catalíticos para polimerización de olefinas y métodos de uso de los mismos

## Referencia a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud Provisional de EE. UU. 62/316.015, presentada el 31 de marzo de 2016.

5 **Campo técnico**

Las realizaciones de la presente divulgación se refieren generalmente a catalizadores y sistemas catalíticos para polimerización de olefinas. Más específicamente, las realizaciones de la presente divulgación se refieren a sistemas catalíticos para polimerización de olefinas que incluyen un componente procatalítico, y a procedimientos para polimerizar polímeros olefínicos usando los sistemas catalíticos.

10 **Antecedentes**

Los polímeros olefínicos, tales como el polietileno, se producen a través de sistemas catalíticos y procedimientos de polimerización. La selección de estos sistemas catalíticos usados en el procedimiento de polimerización de los polímeros olefínicos es un factor importante que contribuye a las características y las propiedades de estos polímeros olefínicos. El procedimiento de polimerización de poliolefinas puede variar de un número de modos para producir una amplia variedad de resinas poliolefinas resultantes que tienen diferentes propiedades físicas adecuadas para el uso en diferentes aplicaciones. Convencionalmente, las poliolefinas se pueden producir en un procedimiento de polimerización en fase de solución, un procedimiento de polimerización en fase gaseosa y/o un procedimiento de polimerización en fase de suspensión en uno o más reactores, por ejemplo, conectados en serie o paralelo, en presencia de uno o más sistemas catalíticos.

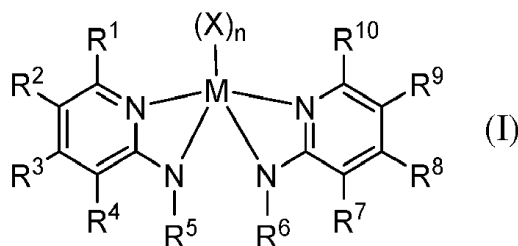
20 Kretschmer et al. (Journal of Organometallic Chemistry, Elsevier-Sequoia S.A. Lausanne, CH, vol. 692, nº 21, 14 de septiembre de 2007, páginas 4569-4579, XP022248192, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/J.Jorganchem.2007.04.041) se refiere a "catalizadores de polimerización de circonio muy activos/selectivos y ajustables estabilizados mediante ligandos de aminopiridinato".

25 A pesar de los sistemas catalíticos para polimerización de olefinas disponibles actualmente, existe una necesidad de un sistema catalítico para polimerización de olefinas que tenga propiedades mejoradas que faciliten la producción de poliolefinas de alto peso molecular ( $M_w$ ) con polidispersidades estrechas y especialmente baja incorporación de octeno, particularmente a altas temperaturas.

**Compendio**

30 Las presentes realizaciones se dirigen a estas necesidades al proporcionar sistemas catalíticos para polimerización de olefinas y métodos de uso de los sistemas catalíticos para producir polímeros que faciliten la producción de poliolefinas de alto peso molecular con polidispersidades estrechas y bajas concentraciones de octeno.

En el primer aspecto de la invención se proporciona un sistema catalítico para polimerización de olefinas que comprende un componente procatalítico que comprende un complejo de metal-ligando de Fórmula (I):



35 donde M es titanio, circonio o hafnio, cada X es independientemente un ligando monodentado o polidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico, n es un número entero y X y n se eligen de tal modo que el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) es globalmente neutro. En la Fórmula (I), cada  $R^1$  y  $R^{10}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en arilo ( $C_6-C_{40}$ ), arilo ( $C_6-C_{40}$ ) sustituido, heteroarilo ( $C_3-C_{40}$ ) y heteroarilo ( $C_3-C_{40}$ ) sustituido; cada  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  se selecciona independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno; hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ); hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) sustituido; heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ); heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) sustituido; halógeno; o nitro ( $NO_2$ ); cada  $R^5$  y  $R^6$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en un alquilo ( $C_1-C_{40}$ ); alquilo ( $C_1-C_{40}$ ) sustituido; organosililo sustituido [ $(Si)_1-(C+Si)_{40}$ ]; cada N es independientemente nitrógeno; opcionalmente, dos o más de los grupos  $R^{1-5}$  se pueden combinar entre sí para formar una estructura anular, teniendo esta estructura anular de 5 a 16 átomos en el anillo excluyendo cualesquiera átomos de hidrógeno; y opcionalmente, dos o más de los grupos  $R^{6-10}$  se pueden combinar entre sí para formar una estructura anular, teniendo esta estructura anular de 5 a 16 átomos en el anillo excluyendo cualesquiera átomos de hidrógeno.

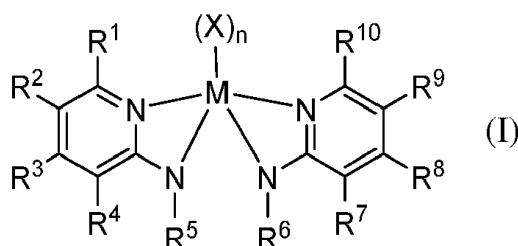
Se divulgan adicionalmente polímeros olefínicos que contienen el producto de reacción de polimerización de uno o más monómeros olefínicos en presencia de los sistemas catalíticos para polimerización de olefinas de la presente divulgación.

- 5 En un aspecto adicional de la invención, se proporcionan procedimientos para polimerizar uno o más polímeros olefínicos al polimerizar uno o más monómeros olefínicos en presencia del uno o más sistemas catalíticos para polimerización de olefinas de la presente divulgación.

Estas características y características adicionales proporcionadas por las realizaciones de la presente divulgación se entenderán más a fondo a la vista de la siguiente descripción detallada.

### Descripción detallada

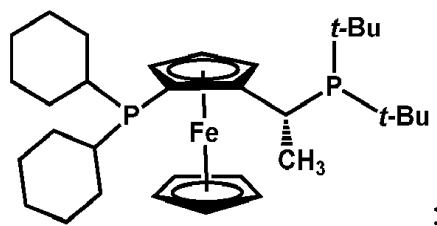
- 10 Realizaciones de la presente divulgación se refieren a un sistema catalítico para polimerización de olefinas con un componente procatalítico que tiene un complejo de metal-ligando según la Fórmula (I):



- 15 En la Fórmula (I), M es titanio, circonio o hafnio; cada X es independientemente un ligando monodentado o polidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico, n es un número entero, y X y n se eligen de tal como que el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) sea globalmente neutro. Los grupos R, R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup>, se seleccionan todos independientemente de grupos arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>), arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido, heteroarilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) o heteroarilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, y R<sup>9</sup> pueden ser hidrógeno, grupos hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido, heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido, halógeno o nitro (NO<sub>2</sub>). R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido u organosililo sustituido [(Si)<sub>1</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>]. En la Fórmula (I), cada N es independientemente nitrógeno y, opcionalmente, dos o más de los grupos R<sup>1-5</sup> se pueden combinar entre sí para formar una estructura anular que tiene de 5 a 16 átomos en el anillo, excluyendo cualesquiera átomos de hidrógeno. Asimismo, opcionalmente, dos o más de los grupos R<sup>6-10</sup> se pueden combinar entre sí para formar una estructura anular que tiene de 5 a 16 átomos en el anillo, excluyendo cualesquiera átomos de hidrógeno.

- 25 Se debe entender que el complejo de metal-ligando de la Fórmula (I) anterior, y todas las realizaciones específicas, incluye cada posible estereoisómero, incluyendo isómeros de coordinación. Según se indica, R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> se pueden seleccionar todos independientemente. En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) puede ser homoléptico. Cuando el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) es homoléptico, R<sup>1</sup> es idéntico a R<sup>10</sup>, R<sup>2</sup> es idéntico a R<sup>9</sup>, R<sup>3</sup> es idéntico a R<sup>8</sup>, R<sup>4</sup> es idéntico a R<sup>7</sup> y R<sup>5</sup> es idéntico a R<sup>6</sup>. En otras realizaciones, el complejo de metal-ligando puede ser heteroléptico. Cuando el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) es heteroléptico, al menos uno de los pares de grupos R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup>, o R<sup>2</sup> y R<sup>9</sup>, o R<sup>3</sup> y R<sup>8</sup>, o R<sup>4</sup> y R<sup>7</sup>, o R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> está compuesto por dos estructuras químicas diferentes. Adicionalmente, cada uno de los ligandos R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> en el complejo metálico de Fórmula (I) puede estar sustituido o no sustituido.

- 35 Para facilitar la comprensión, se usarán las siguientes abreviaturas químicas a lo largo de esta divulgación: **Me**: metilo; **Ph**: fenilo; **Bn**: bencilo; ***i*-Pr**: *iso*-propilo; ***t*-Bu**: *terc*-butilo; ***n*-Oct**: 1-octilo; **Cy**: ciclohexilo; **Mesitilo**: 2,4,6-trimetilfenilo; **THF**: tetrahidrofurano; **DME**: dimetoxietano; **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**: diclorometano; **CBr<sub>4</sub>**: tetrabromuro de carbono; **TCB**: triclorobenceno; **EtOAc**: acetato de etilo; **C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>**: benceno deuterado; **Benceno-*d*<sub>6</sub>**: benceno deuterado; **C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>**: tolueno deuterado; **CDCl<sub>3</sub>**: cloroformo deuterado; **dba**: dibencilidenacetona; **PCy<sub>3</sub>**: triciclohexilfosfina; **CyPF-*t*-Bu (Josiphos)**: que tiene la estructura:



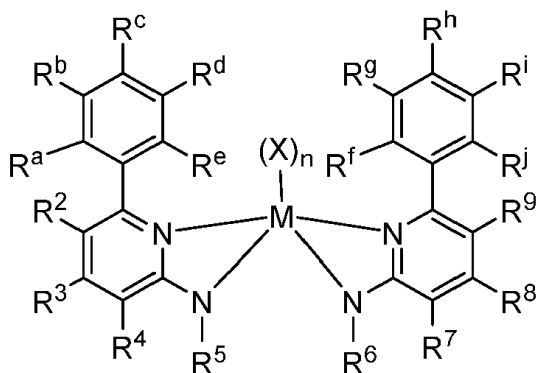
- 40 **BINAP**: 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo; **Acac**: acetilacetonato; **Mg(OH)<sub>2</sub>**: hidróxido magnésico; **NaO<sup>*t*</sup>Bu**: *terc*-butóxido sódico; **K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**: fosfato potásico tribásico; **salmuera**: cloruro sódico acuoso saturado; ***n*-BuLi**: *n*-butil-litio; **MeMgBr**: bromuro de metilmagnesio; **HfCl<sub>4</sub>**: cloruro de hafnio(IV); **HfBn<sub>4</sub>**: hafnio(IV)-tetrabencilo; **ZrCl<sub>4</sub>**: cloruro de circonio(IV); **ZrBn<sub>4</sub>**: circonio(IV)-tetrabencilo; **Pd(OAc)<sub>2</sub>**: acetato de paladio (II); **Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>**:

tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0); **Ni(Acac)<sub>2</sub>**: acetilacetato de níquel (II); **NiBr<sub>2</sub>(DME)**: complejo de bromuro de níquel(II)-éter dimetilico de etilenglicol; **DEZ**: dietilcinc; **MMAO**, **MMAO-3A**: metilaluminoxano modificado y **BHT**: hidroxitolueno butilado.

5 En algunas realizaciones, uno o más de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente R<sup>S</sup> elegido de un átomo de halógeno, fluoro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), F<sub>3</sub>C, FCH<sub>2</sub>O, F<sub>2</sub>HCO, F<sub>3</sub>CO, (R<sup>Z</sup>)<sub>3</sub>Si, (R<sup>Z</sup>)<sub>3</sub>Ge, (R<sup>Z</sup>)O, (R<sup>Z</sup>)S, (R<sup>Z</sup>)S(O), (R<sup>Z</sup>)S(O)<sub>2</sub>, (R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>P, (R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>N, (R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>C=N, NC, NO<sub>2</sub>, (R<sup>Z</sup>)C(O)O, (R<sup>Z</sup>)OC(O), (R<sup>Z</sup>)C(O)N(R<sup>Z</sup>) o (R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>NC(O), en donde independientemente cada R<sup>Z</sup> es hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido o un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. En algunas realizaciones particulares, cada R<sup>Z</sup> puede ser independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido.

10 En algunas realizaciones, uno o más de uno de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> es polifluoro sustituido o perfluoro sustituido con sustituyentes R<sup>S</sup> que son fluoro. En algunas realizaciones, dos sustituyentes R<sup>S</sup> se pueden tomar juntos para formar un alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, en donde cada sustituyente es un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. En realizaciones particulares, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente grupos alquilo primarios o secundarios (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) con respecto a su conexión al nitrógeno amínico de la estructura del ligando original. A los términos grupos alquilo primarios y secundarios se les da su significado habitual y normal en la presente memoria, de modo que "primario" indica que el átomo de carbono ligado directamente al nitrógeno del ligando soporta al menos dos átomos de hidrógeno y "secundario" indica que el átomo de carbono ligado directamente al nitrógeno del ligando solo soporta un átomo de hidrógeno.

15 Opcionalmente, dos o más grupos R<sup>1-5</sup> o dos o más R<sup>6-10</sup> se pueden combinar cada uno mutuamente independientemente para formar estructuras anulares, teniendo estas estructuras anulares de 5 a 16 átomos en el anillo, excluyendo cualesquiera átomos de hidrógeno. En algunas realizaciones, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente grupos alquilo primarios o secundarios (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y en algunas realizaciones particulares, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente propilo, isopropilo, neopentilo, hexilo, isobutilo o bencilo. En algunas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup> del procatalizador para polimerización de olefinas de Fórmula (I) son grupos fenilo sustituido, con lo que el procatalizador de polimerización de Fórmula (I) tiene la Fórmula (II):



(II)

25 En la Fórmula (II), R<sup>a</sup>-R<sup>j</sup> se eligen cada uno independientemente de sustituyentes R<sup>S</sup> o átomos de hidrógeno. Cada sustituyente R<sup>S</sup> puede ser independientemente un átomo de halógeno, fluoro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), F<sub>3</sub>C, FCH<sub>2</sub>O, F<sub>2</sub>HCO, F<sub>3</sub>CO, (R<sup>Z</sup>)<sub>3</sub>Si, (R<sup>Z</sup>)<sub>3</sub>Ge, (R<sup>Z</sup>)O, (R<sup>Z</sup>)S, (R<sup>Z</sup>)S(O), (R<sup>Z</sup>)S(O)<sub>2</sub>, (R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>P, (R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>N, (R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>C=N, NC, NO<sub>2</sub>, (R<sup>Z</sup>)C(O)O, (R<sup>Z</sup>)OC(O), (R<sup>Z</sup>)C(O)N(R<sup>Z</sup>) o (R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>NC(O), en donde cada R<sup>Z</sup> es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido o un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. En algunas realizaciones particulares, cada R<sup>Z</sup> puede ser independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. En algunas realizaciones, dos de los sustituyentes R<sup>S</sup> se pueden tomar juntos para formar un alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, en donde cada R<sup>S</sup> es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. En algunas realizaciones particulares, R<sup>a</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup> y R<sup>j</sup> de la Fórmula (II) se pueden seleccionar cada uno independientemente del grupo que consiste en átomos de halógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y alcoxilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>). En algunas realizaciones, R<sup>a</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup> y R<sup>j</sup> de la Fórmula (II) son cada uno independientemente metilo, etilo o isopropilo.

30 Cuando se usan para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono, las expresiones entre paréntesis de la forma "(C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>)" (por ejemplo, "alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)") significan que la versión no sustituida del grupo químico tiene de "x" átomos de carbono a "y" átomos de carbono, incluyendo "x" e "y", donde "x" e "y" son números enteros. La versión sustituida con R<sup>S</sup> del grupo químico puede contener más de "y" átomos de carbono dependiendo de la estructura química de los sustituyentes R<sup>S</sup>. Así, por ejemplo, un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido contiene de 1 a 40 átomos de carbono (x = 1 e y = 40). Cuando el grupo químico esté sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup> que contienen átomos de carbono, el grupo químico (C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>) sustituido puede tener más de "y" átomos de carbono totales. El número total máximo de átomos de carbono del grupo químico (C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>) sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup> que contienen átomos de carbono es igual a "y" más el número total combinado de átomos de carbono presentes en el sustituyente o los sustituyentes R<sup>S</sup> que contienen átomos de carbono. Se entiende que cualquier átomo de un grupo químico que no se especifique en la presente memoria es un átomo de hidrógeno.

En algunas realizaciones, cada uno de los grupos químicos del complejo de metal-ligando de Fórmula (I) (p. ej. R<sup>1-10</sup>) puede no estar sustituido, esto es, se puede definir sin el uso de un sustituyente R<sup>S</sup>, con la condición de que se satisfagan las susodichas condiciones. En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo de metal-ligando de Fórmula (I) contiene independientemente uno o más de los sustituyentes R<sup>S</sup>. Cuando un compuesto contiene dos o más sustituyentes R<sup>S</sup>, cada R<sup>S</sup> está unido independientemente a un grupo químico sustituido igual o diferente. Cuando dos o más R<sup>S</sup> están unidos a un grupo químico igual, están unidos independientemente a un átomo de carbono o heteroátomo igual o diferente, según sea el caso, en el mismo grupo químico hasta e incluyendo la persustitución del grupo químico. Según se usa en la presente memoria, el término "persustitución" significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido, según sea el caso, correspondiente se reemplaza por un sustituyente (p. ej., R<sup>S</sup>). El término "polisustitución" significa que cada uno de al menos dos, pero no todos, los átomos de hidrógeno (H) unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido, según sea el caso, correspondiente se reemplaza por un sustituyente (p. ej., R<sup>S</sup>). El término "monosustitución" significa que solo un átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido, según sea el caso, correspondiente se reemplaza por un sustituyente (p. ej., R<sup>S</sup>).

Se debe entender que, según se usa en la presente, los términos hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, hidrocarbilenio, heterohidrocarbilenio, alquilo, alquileno, heteroalquilo, heteroalquileno, arilo, arileno, heteroarilo, heteroarileno, cicloalquilo, cicloalquileno, heterocicloalquilo y heterocicloalquileno están destinados a incluir cualquier posible estereoisómero.

Según se usa en la presente memoria, el término "hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y el término "hidrocarbilenio (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un dirradical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, en donde cada radical y dirradical hidrocarbonado es independientemente aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico, incluyendo bicíclico, condensado y no condensado; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y dirradical hidrocarbonado es independientemente igual que o diferente de otro radical y dirradical hidrocarbonado, respectivamente, e independientemente no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>.

En algunas realizaciones particulares, un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquil(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileno(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) o aril(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileno(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido o sustituido. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 40 carbonos en el hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, el hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) incluye grupos hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), grupos hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), grupos hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), grupos hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>), grupos hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), grupos hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), grupos hidrocarbilo (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>), grupos hidrocarbilo (C<sub>15</sub>-C<sub>40</sub>), grupos hidrocarbilo (C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>) o grupos hidrocarbilo (C<sub>15</sub>-C<sub>25</sub>). El número de átomos de carbono en el hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) puede variar de un límite inferior de 1 átomo de carbono hasta un límite superior de 40 átomos de carbono, y puede tener menos de o igual a 30 átomos de carbono, menos de o igual a 20 átomos de carbono, menos de o igual a 15 átomos de carbono, menos de o igual a 12 átomos de carbono, o menos de o igual a 10 átomos de carbono.

Según se usa en la presente memoria, el término "alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" se refiere a un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado de 1 a 40 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>. Ejemplos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 2,2-dimetilpropilo, 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 2-etilhexilo, 1-heptilo; 1-nonilo y 1-decilo; 2,2,4-trimetilpentilo. Ejemplos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido; trifluorometilo; trimetilsililmetilo; metoximetilo; dimetilaminometilo; trimetilgermilmetilo; fenilmetilo (bencilo); 2-fenil-2,2-metiletilo; 2-(dimetilfenilsilil)etilo y dimetil(*t*-butil)sililmetilo.

Según se usa en la presente memoria, el término "arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical hidrocarbonado aromático mono-, bi- o tricíclico no sustituido o sustituido (con uno o más R<sup>S</sup>) de 6 a 40 átomos de carbono, de los que al menos de 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono de anillo aromático, y el radical monocíclico, bicíclico o tricíclico tiene 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde un anillo es aromático y los anillos segundo y tercero opcionales están independientemente condensados o no condensados y los anillos segundo y tercero son cada uno independientemente opcionalmente aromáticos. Ejemplos de arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido; arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido; fenilo; bifenilo; *orto*-terfenilo; *meta*-terfenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; fenantrenilo y tripticenilo. Ejemplos de arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) sustituido; 2,6-bis[alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)]-fenilo; 2-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; 2,6-bis-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; 2,4,6-tris-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; 2,6-dimetilfenilo; 2,6-diisopropilfenilo; 2,4,6-triisopropilfenilo; 2,4,6-trimetilfenilo; 2-metil-6-trimetilsililfenilo; 2-metil-4,6-diisopropilfenilo; 4-metoxifenilo y 4-metoxi-2,6-dimetilfenilo.

El término "cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)" se refiere a un radical hidrocarbonado cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>. Otros grupos cicloalquilo (p. ej., alquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)) se definen de un modo análogo. Ejemplos de cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido; cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido; ciclopropilo; ciclobutilo; ciclopentilo; ciclohexilo; cicloheptilo; ciclooctilo; ciclononilo; ciclodécilo;

ciclopentilo; ciclohexilo; octahidroindenilo; biciclo[4,4,0]decilo; biciclo[2,2,1]heptilo y triciclo[3,3,1,1]decilo. Ejemplos de cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido; 2-metilciclohexilo y perfluorociclohexilo.

- 5 Ejemplos de hidrocarbilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) son hidrocarbilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido o sustituido; arileno (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) y alquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) (p. ej., alquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)). En algunas realizaciones, los dirradicales están en los átomos terminales del hidrocarbilenos como en un dirradical 1,3-alfa,omega (p. ej., -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) o un dirradical 1,5-alfa,omega con sustitución interna (p. ej., -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-). En otras realizaciones, los dirradicales están

en los átomos no terminales del hidrocarbilenos como en un 2,6-dirradical C<sub>7</sub> (p. ej.,  $\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_3$ ) o un 2,6-dirradical C<sub>7</sub> con sustitución interna (p. ej.,  $\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_3$ ).

- 10 Los términos "heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" y "heterohidrocarbilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significan un radical o dirradical, respectivamente, heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, y cada heterohidrocarbilo tiene independientemente uno o más heteroátomos o grupos heteroatómicos O; S; N; S(O); S(O)<sub>2</sub>; S(O)<sub>2</sub>N; Si(R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>; Ge(R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>; P(R<sup>Z</sup>); P(O)(R<sup>Z</sup>); N(R<sup>Z</sup>) o -N=, en donde independientemente cada R<sup>Z</sup> es hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido o un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. En algunas realizaciones particulares, cada R<sup>Z</sup> puede ser independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. Cada heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y heterohidrocarbilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), independientemente, no está sustituido o está sustituido (con uno o más R<sup>S</sup>), es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada uno es respectivamente igual o diferente entre sí.

- 20 El término "alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un dirradical de cadena lineal o cadena ramificada saturado o insaturado de 1 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>. Ejemplos de alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son alquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, incluyendo 1,3-alquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido; 1,4-alquilenos (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>); -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-. Ejemplos de alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son alquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (es decir, un 1,20-eicosileno sustituido con dimetilo en 6,6). Puesto que como se mencionó previamente dos R<sup>S</sup> se pueden tomar juntos para formar un alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), ejemplos de alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido también incluyen 1,2-bis(metileno)ciclopentano; 1,2-bis(metileno)ciclohexano; 2,3-bis(metileno)-7,7-dimetil-biciclo[2,2,1]heptano y 2,3-bis(metileno)biciclo[2,2,2]octano.

- 30 El término "cicloalquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales están sobre átomos del anillo) de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>. Ejemplos de cicloalquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son 1,3-ciclobutileno, 1,3-ciclopentileno y 1,4-ciclohexileno. Ejemplos de cicloalquilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son 2-trimetilsilil-1,4-ciclohexileno y 1,2-dimetil-1,3-ciclohexileno.

- 35 Ejemplos de heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) incluyen heteroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido o sustituido, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-O-, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-S-, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-S(O)-, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-S(O)<sub>2</sub>-, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-Si(R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>-, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-Ge(R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>-, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-N(R<sup>Z</sup>)-, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-P(R<sup>Z</sup>)-, heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), heterocicloalquil(C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>)-alquilenos(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquil(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquilenos(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>), heteroalquil(C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>)-heteroalquilenos(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heteroaril(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)-alquilenos(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), aril(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquilenos(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>) o heteroaril(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)-heteroalquilenos(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). De nuevo, independientemente, cada R<sup>Z</sup> puede ser un hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido o un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido. En algunas realizaciones particulares, cada R<sup>Z</sup> puede ser independientemente un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido.

- 40 El término "heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical hidrocarbonado monocíclico, bicíclico o tricíclico no sustituido o sustituido (con uno o más R<sup>S</sup>) de 1 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 6 heteroátomos, y el radical monocíclico, bicíclico o tricíclico tiene 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en donde un anillo es heteroaromático y los anillos segundo y tercero opcionales están independientemente condensados o no condensados; y los anillos segundo o tercero son cada uno independientemente opcionalmente heteroaromáticos. Otros grupos heteroarilo (p. ej., heteroarilo (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)) se definen de un modo análogo.

- 50 El radical heteroaromático monocíclico puede ser un anillo de 5 miembros o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene cinco átomos de anillo, donde de 1 a 4 de los átomos de anillo son átomos de carbono y el resto de los átomos de anillo son heteroátomos, eligiéndose cada heteroátomo de O, S, N o P, o de O, S o N. Ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillo de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene seis átomos de anillo, donde de 3 a 5 de los átomos de anillo son átomos de carbono y el resto de los átomos de anillo son heteroátomos, eligiéndose los heteroátomos de N o P, o siendo todos N. Ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillo de 6 miembros incluye piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo y piracin-2-ilo y triacinilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico es preferiblemente un sistema de anillos 5,6 o 6,6 condensados. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos 5,6 condensados incluyen indol-1-ilo y bencimidazol-1-ilo. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos 6,6 condensados son quinolin-2-ilo e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico es preferiblemente un sistema de anillos 5,6,5;

5,6,6; 6,5,6 o 6,6,6 condensados. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,5 condensados es 1,7-dihidropirrol[3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,6 condensados es 1*H*-benzo[f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 condensados es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 condensados es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,6,6 condensados es acridin-9-ilo.

- 5 Según se usa en la presente memoria, el término "organosililo sustituido [(Si)<sub>1</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>]" se refiere a un radical sililo sustituido con 1 a 40 átomos de silicio y de 0 a 39 átomos de carbono, de modo que el número total de átomos de carbono más silicio es de 1 a 40. Ejemplos de organosililo sustituido [(Si)<sub>1</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>] incluyen trimetilsililo, triisopropilsililo, dimetilfenilsililo, difenilmetilsililo, trifenilsililo y trietilsililo.

- 10 En algunas realizaciones, el heteroarilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) es carbazolilo disustituido en 2,7 o carbazolilo disustituido en 3,6. En algunas realizaciones particulares, cada R<sup>S</sup> es independientemente fenilo, metilo, etilo, isopropilo o butilo terciario, aún más preferiblemente 2,7-di(terc-butil)-carbazolilo, 3,6-di(terc-butil)-carbazolilo, 2,7-di(terc-octil)-carbazolilo, 3,6-di(terc-octil)-carbazolilo, 2,7-difenilcarbazolilo, 3,6-difenilcarbazolilo, 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo o 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo.

- 15 Según se usan en la presente memoria, los grupos "heteroalquilo" y "heteroalquileno" se refieren a radicales o dirradicales, respectivamente, de cadena lineal o cadena ramificada, que contienen (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) átomos de carbono, y uno o más de los heteroátomos o grupos heteroatómicos O; S; N; S(O); S(O)<sub>2</sub>; S(O)<sub>2</sub>N; Si(R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>; Ge(R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>; P(R<sup>Z</sup>); P(O)(R<sup>Z</sup>) y N(R<sup>Z</sup>), según se definen anteriormente, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileno, independientemente, no están sustituido o están sustituidos con uno o más R<sup>S</sup>. Ejemplos de grupos heteroalquilo sustituidos y no sustituidos son metoxilo; etoxilo; trimetilsililo; dimetilfenilsililo; *terc*-butildimetilsililo y dimetilamino.
- 20 Opcionalmente, un grupo heteroalquilo puede ser cíclico, es decir un grupo heterocicloalquilo. Ejemplos de heterocicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son heterocicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, heterocicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

- 25 El término "átomo de halógeno" se refiere a un radical átomo de flúor (F), un radical átomo de cloro (Cl), un radical átomo de bromo (Br) o un radical átomo de yodo (I). Preferiblemente, cada átomo de halógeno es independientemente el radical Br, F o Cl, y más preferiblemente el radical F o Cl. El término "haluro" se refiere a un anión flúor (F<sup>-</sup>), cloro (Cl<sup>-</sup>), bromo (Br<sup>-</sup>) o yodo (I<sup>-</sup>).

- 30 En algunas realizaciones, se puede preferir que no haya enlaces O-O, S-S u O-S, distintos de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradicálico S(O) o S(O)<sub>2</sub>, en el complejo de metal-ligando de Fórmula (I). Asimismo, en algunas realizaciones, se puede preferir que no haya enlaces O-O, P-P, S-S u O-S, distintos de enlaces O-S en grupos funcionales dirradicálicos S(O) o S(O)<sub>2</sub> en el complejo de metal-ligando de Fórmula (I).

- 35 Según se usa en la presente memoria, el término "saturado" significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio y triples enlaces carbono-nitrógeno. Cuando un grupo químico saturado esté sustituido con uno o más grupos sustituyentes R<sup>S</sup>, opcionalmente, uno o más dobles y/o triples enlaces pueden estar presentes o no en los grupos sustituyentes R<sup>S</sup>. El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio y triples enlaces carbono-nitrógeno, no incluyendo ninguno de estos dobles o triples enlaces que pueden estar presentes en grupos sustituyentes R<sup>S</sup>, si los hay, o en anillos (hetero)aromáticos, si los hay.
- 40

- En algunas realizaciones, M pueden ser titanio, circonio o hafnio. En una realización, M es titanio. En otra realización, M es circonio. En otra realización, M es hafnio. En algunas realizaciones, M puede estar en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4. Cada X en la Fórmula (I) es independientemente un ligando monodentado o polidentado que puede ser neutro, monoaniónico o dianiónico. X y n se pueden elegir de tal como que el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) sea globalmente neutro. En algunas realizaciones, cada X puede ser independientemente el ligando monodentado. En una realización, cuando hay dos o más ligandos monodentados X, cada X puede ser igual. En algunas realizaciones, el ligando monodentado es un ligando monoaniónico. El ligando monoaniónico puede tener un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico puede ser independientemente un hidruro, un carbanión hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), un carbanión heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), un grupo haluro, nitrato, carbonato, fosfato, borato, borohidruro, sulfato, HC(O)O<sup>-</sup>, alcóxido o arilóxido (RO<sup>-</sup>), hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-C(O)O<sup>-</sup>, HC(O)N(H)<sup>-</sup>, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)- (O)N(H)<sup>-</sup>, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-C(O)N(hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>B<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>N<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>O<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>S<sup>-</sup>, R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>P<sup>-</sup> o R<sup>M</sup>R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>Si<sup>-</sup>, donde cada R<sup>K</sup>, R<sup>L</sup> y R<sup>M</sup> es independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), o R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilenio (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>).
- 45
- 50

- 55 En algunas realizaciones, al menos un ligando monodentado de X puede ser independientemente el ligando neutro. En una realización, el ligando neutro puede ser un grupo de base de Lewis neutra que es R<sup>X</sup>NR<sup>K</sup>R<sup>L</sup>, R<sup>K</sup>OR<sup>L</sup>, R<sup>K</sup>SR<sup>L</sup> o R<sup>X</sup>PR<sup>K</sup>R<sup>L</sup>, en donde cada R<sup>X</sup> es independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), [hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)]<sub>3</sub>Si, [hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)]<sub>3</sub>Si-hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) o heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y cada R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> es independientemente como se define previamente.

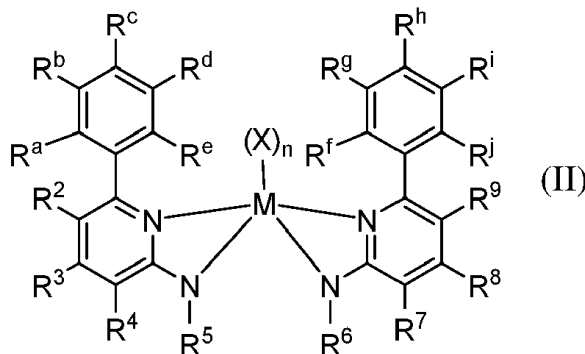
En algunas realizaciones, cada X puede ser un ligando monodentado que es independientemente un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-C(O)O- no sustituido o R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>N-, en donde cada uno de R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

En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) incluye al menos dos Xs, y los dos Xs se pueden tomar juntos para formar un ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. En una realización, el ligando bidentado neutro es un dieno de Fórmula (R<sup>D</sup>)<sub>2</sub>C=C(R<sup>D</sup>)-C(R<sup>D</sup>)=C(R<sup>D</sup>)<sub>2</sub>, en el que cada R<sup>D</sup> es independientemente H, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un monoligando (base de Lewis) monoaniónico. El monoligando (base de Lewis) monoaniónico puede ser un 1,3-dionato de Fórmula (D): R<sup>E</sup>-C(O-)=CH-C(=O)-R<sup>E</sup> (D), en donde cada R<sup>D</sup> es independientemente H, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando dianiónico. El ligando dianiónico puede tener un estado de oxidación formal neto de -2. En una realización, cada ligando dianiónico es independientemente carbonato, oxalato (es decir, -O<sub>2</sub>CC(O)O-), dicarbanión hidrocarbilenos (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), dicarbanión heterohidrocarbilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), fosfato o sulfato.

Según se menciona previamente, el número y la carga (neutra, monoaniónica, dianiónica) de X se puede seleccionar dependiendo del estado de oxidación formal de M, de modo que el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) sea, globalmente, neutro. En algunas realizaciones, cada X puede ser igual. En algunas realizaciones, cada X puede ser un grupo metilo; isobutilo; neopentilo; neofilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo o cloro. En algunas realizaciones, n puede ser 1, 2, 3, 4, 5 o más. En algunas realizaciones particulares, n puede ser 2 y X puede ser Me o Bn. En algunas realizaciones, cada X es independientemente Me, Bn o Cl. En algunas realizaciones, n es 2 y cada X es igual. En algunas realizaciones, al menos dos X pueden ser diferentes. En algunas realizaciones, cada X es uno diferente de metilo; isobutilo; neopentilo; neofilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo y cloro.

El complejo de metal-ligando de Fórmula (I), en algunas realizaciones, puede ser un complejo metálico mononuclear. En algunas realizaciones, los sistemas catalíticos para polimerización de olefinas de la presente divulgación pueden demostrar una transferencia de cadena reversible, indicativa de un funcionamiento de intercambio de cadena, cuando esté en presencia de agentes de intercambio de cadena apropiados. Esta combinación de atributos puede ser de particular interés en la preparación de copolímeros de bloques olefínicos. Sin querer limitarse por una teoría particular, la capacidad para ajustar la incorporación de α-olefinas, y así la distribución de la ramificación de cadenas cortas, puede ser crítica para acceder a materiales con diferenciación de comportamiento.

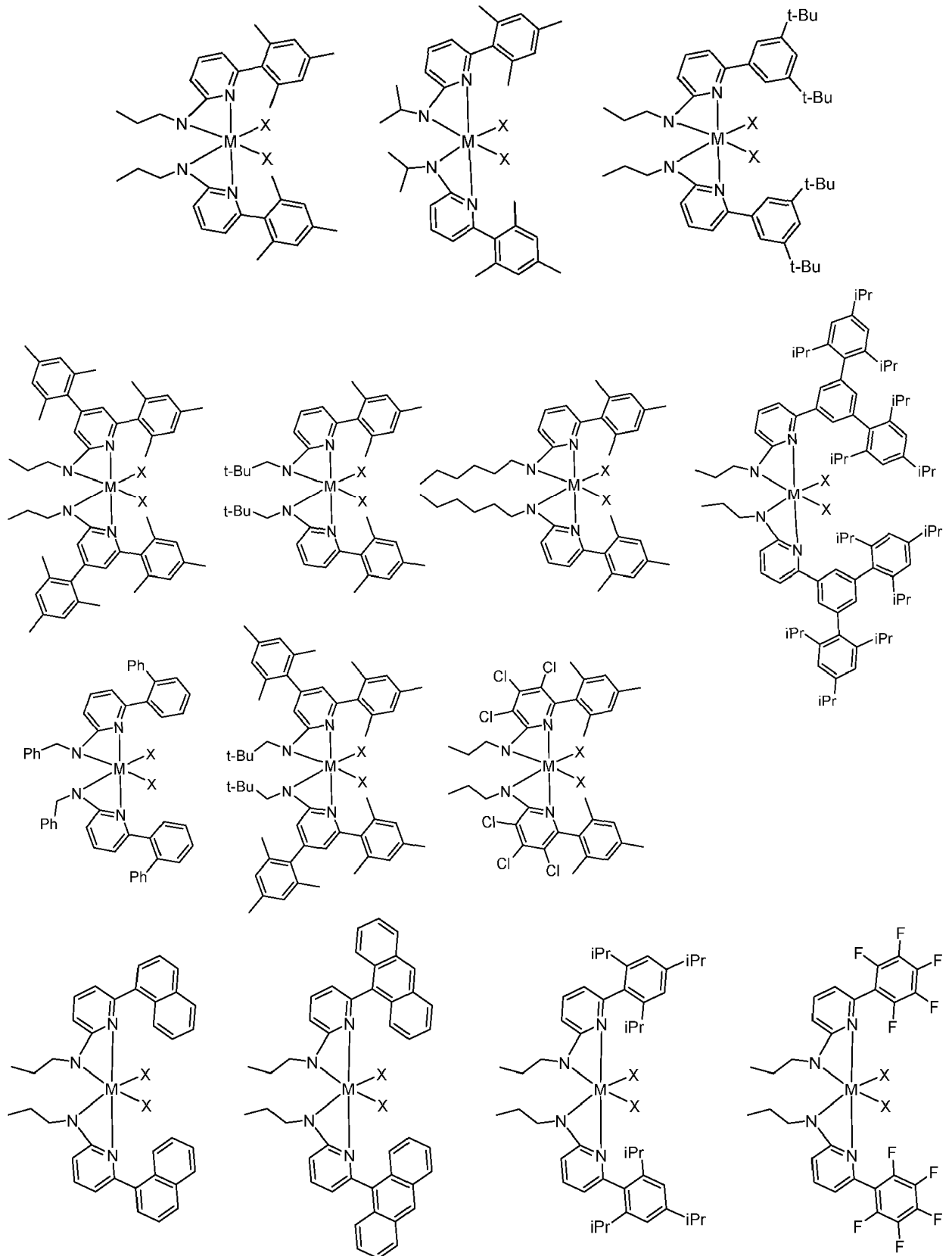
Ejemplos de complejos de metal-ligando de Fórmula (I) incluyen complejos de metal-ligando que tienen la Fórmula (II):

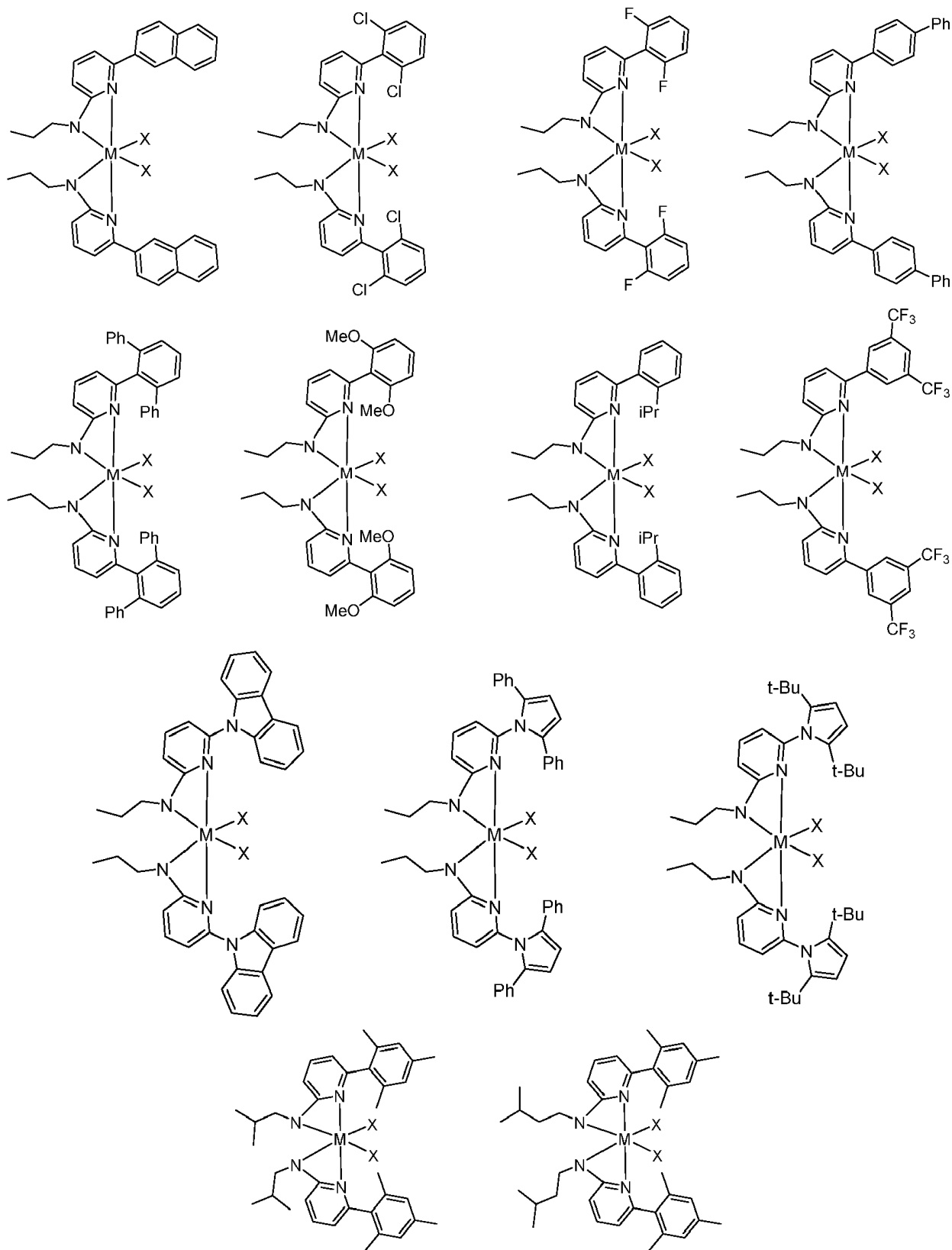


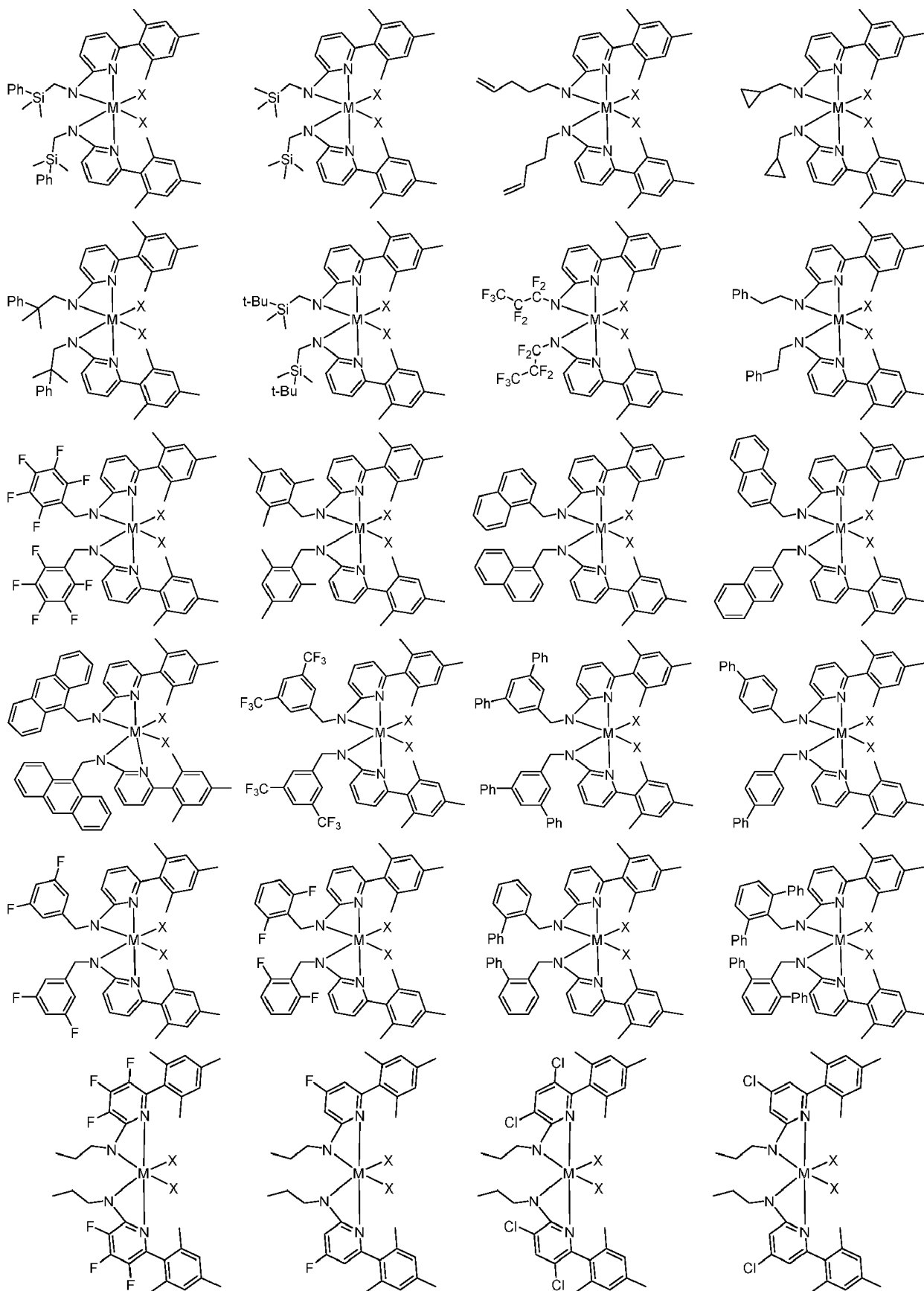
En la Fórmula (II), cada uno de R<sup>2-9</sup>, M, X y n es como se define en la Fórmula (I). En la Fórmula (II), R<sup>a</sup>-R<sup>i</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en grupos sustituyentes R<sup>S</sup> (según se definen previamente) e hidrógeno. En algunas realizaciones particulares, R<sup>a</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup> y R<sup>i</sup> de la Fórmula (II) se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en átomos de halógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y alcoxilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>).

En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) puede incluir uno o más complejos que tienen las siguientes estructuras, en las que M y X son como se definen previamente:

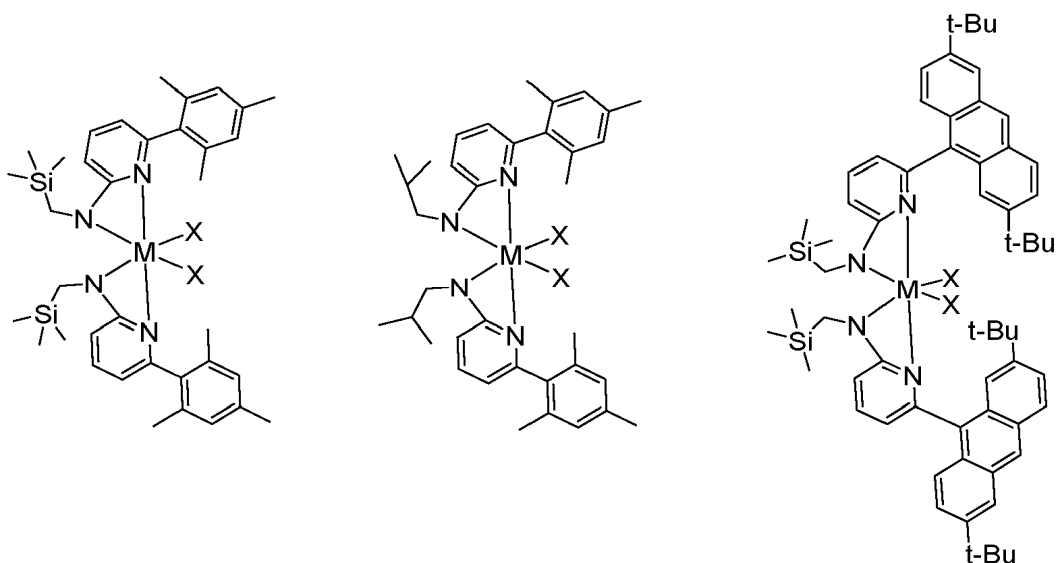












5 Sin querer limitarse por ninguna teoría particular, los sistemas de polimerización de olefinas de las presentes realizaciones, en los que un complejo de metal-ligando de Fórmula (I) funciona como un procatalizador que se puede activar para formar un catalizador para una reacción de polimerización de olefinas, pueden demostrar un comportamiento catalítico mejorado sobre sistemas que incluyen catalizadores de polimerización convencionales. Los sistemas de polimerización de olefinas de la presente divulgación pueden proporcionar polímeros que tienen un índice de polidispersidad (PDI) inferior que los producidos mediante sistemas catalíticos convencionales y pueden comportarse con una productividad superior, incluso a temperaturas superiores.

#### Componente cocatalizador

10 El complejo de metal-ligando procatalizador de Fórmula (I) se puede hacer catalíticamente activo al ponerlo en contacto, o combinarlo con, un cocatalizador activador, o al usar una técnica de activación tal como las que se conocen en la especialidad. Cocatalizadores activadores adecuados para el uso en la presente memoria incluyen alquilaluminios; alumoxanos (también conocidos como aluminoxanos) poliméricos u oligoméricos; ácidos de Lewis neutros y compuestos ionógenos no poliméricos no coordinantes (incluyendo el uso de estos compuestos bajo condiciones oxidantes). Según se usa en la presente memoria, el término "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Número (USPN) US 6.103.657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con trisobutilaluminio, e isobutilalumoxano. Una técnica de activación adecuada incluye la electrolisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y las técnicas de activación precedentes.

25 Muchos cocatalizadores activadores de ácido de Lewis pueden ser adecuados en las presentes realizaciones. En algunas realizaciones, el cocatalizador activador de ácido de Lewis puede incluir compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo según se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 incluyen compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o tri(hidrocarbilo)-boro. En algunas realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 incluyen compuestos de tri(alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>))-aluminio o tri(aril(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>))boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados). En algunas realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 incluyen tris(fenil sustituido con fluoro)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador activador puede ser un borato de tris(hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))metano (p. ej., tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo) o un tetra(hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))borato de tri(hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))amonio (p. ej., tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio). Según se usa en la presente memoria, el término "amonio" se refiere a un catión nitrógeno que es un (hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, un (hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>2</sub>N(H)<sup>+</sup>, un (hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>2</sub>N(H)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)N(H)<sub>3</sub><sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, en donde cada hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede ser igual o diferente.

35 Se contemplan muchas combinaciones de cocatalizadores activadores de ácido de Lewis neutro. En algunas realizaciones, el cocatalizador activador de ácido de Lewis neutro puede incluir mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))aluminio y un compuesto de tri(aril(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras posibles realizaciones incluyen combinaciones de estas mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, con un alumoxano polimérico u oligomérico. En algunas realizaciones, las relaciones de números de moles de (complejo de metal-ligando):(tris(pentafluoro-fenil)borano):(alumoxano) [p. ej., (un complejo de

metal del Grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, en otras realizaciones, pueden ser de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Se han enseñado previamente muchos cocatalizadores activadores y técnicas activadoras con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en las siguientes USPN: documentos US 5.064.802, US 5.153.157, US 5.296.433, US 5.321.106, US 5.350.723, US 5.425.872, US 5.625.087, US 5.721.185, US 5.783.512, US 5.883.204, US 5.919.983, US 6.696.379 y US 7.163.907. Ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se divulgan en el documento US 5.296.433. Ejemplos de sales de ácido de Brønsted adecuadas para catalizadores para polimerización por adición se divulgan en los documentos US 5.064.802, US 5.919.983, US 5.783.512. Ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores activadores para catalizadores para polimerización por adición se divulgan en el documento US 5.321.106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores para polimerización por adición se divulgan en el documento US 5.350.723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores para polimerización por adición se divulgan en el documento US 5.625.087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se divulgan en el documento US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una porción del documento US 6.515.155 B1 empezando en la columna 50, en la línea 39, y yendo hasta la columna 56, en la línea 55.

En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando procatalítico de Fórmula (I) se puede activar para formar una composición catalítica activa mediante una combinación con uno o más cocatalizadores tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una de sus combinaciones. Cocatalizadores adecuados para el uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilaluminóxano, así como compuestos ionógenos no coordinantes compatibles inertes. Cocatalizadores adecuados ejemplares incluyen metilaluminóxano modificado (MMAO); tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(seboalquil hidrogenado)metilamonio; trietilaluminio (TEA); y cualquiera de sus combinaciones.

En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores activadores precedentes se pueden usar en combinación entre sí. En algunas realizaciones particulares, se puede usar una mezcla de un tri(hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))aluminio, tri(hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))borano, o un borato amónico con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

En algunas realizaciones, la relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de Fórmula (I) al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores activadores puede ser de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como el cocatalizador activador, el número de moles del alumoxano que se emplea puede ser al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de Fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como el cocatalizador activador, en algunas realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplea al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de Fórmula (I) puede ser de 1:5 a 1:10, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 1:6, en otras realizaciones, de 1:1 a 1:5. Los cocatalizadores activadores restantes se emplean generalmente en cantidades aproximadamente molares iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando de Fórmula (I).

### Composiciones poliolefínicas

Se divulgan adicionalmente composiciones poliolefínicas que comprenden un producto de reacción de polimerización de uno o más monómeros olefínicos en presencia del sistema catalítico para polimerización de olefinas que incluye al menos un complejo de metal-ligando de Fórmula (I) como un procatalizador. Por ejemplo, las composiciones poliolefínicas comprenden un producto de reacción de uno o más monómeros olefínicos con el sistema catalítico para polimerización de olefinas bajo condiciones de polimerización y en presencia de uno o más cocatalizadores y/o eliminadores. La composición poliolefínica puede ser, por ejemplo, un polímero basado en etileno, tal como homopolímeros y/o interpolímeros (incluyendo copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como  $\alpha$ -olefinas. Estos polímeros basados en etileno pueden tener una densidad en el intervalo de 0,860 a 0,973 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,860 a 0,973 g/cm<sup>3</sup> se incluyen en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser de un límite inferior de 0,860, 0,880, 0,885, 0,900, 0,905, 0,910, 0,915 o 0,920 g/cm<sup>3</sup> a un límite superior de 0,973, 0,963, 0,960, 0,955, 0,950, 0,925, 0,920, 0,915, 0,910, o 0,905 g/cm<sup>3</sup>. Según se usa en la presente memoria, el término "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que tiene más de 50% en moles de unidades derivadas de monómero etilénico.

En algunas realizaciones, los polímeros basados en etileno pueden tener una frecuencia de ramificación de cadenas largas en el intervalo de 0,0 a 3 ramas de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono. En una realización, los polímeros basados en etileno pueden tener una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) (medida según el método de cromatografía de penetración en gel convencional "GPC") en el intervalo de más de o igual a 2,0. Todos los valores individuales y subintervalos de más de o igual a 2 se incluyen en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina puede tener una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2 a 20; o, alternativamente, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina puede tener una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2 a 5.

- En algunas realizaciones, los polímeros basados en etileno pueden tener una distribución del peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos de 2, particularmente en realizaciones en las que se usan agentes de transferencia de cadena en la polimerización. Todos los valores individuales y subintervalos menores de 2 se incluyen y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la  $M_w/M_n$  de los polímeros basados en etileno puede ser menor de 2, menor de 1,9, menor de 1,8 o menor de 1,5. En una realización particular, el polímero basado en etileno tiene una distribución del peso molecular de 0,5 a 2.
- En algunas realizaciones, los polímeros basados en etileno pueden tener un peso molecular ( $M_w$ ) en el intervalo de igual a o mayor de 20.000 g/mol, por ejemplo, en el intervalo de 20.000 a 1.800.000 g/mol o, alternativamente, de 20.000 a 350.000 g/mol o, alternativamente, de 100.000 a 750.000 g/mol.
- En algunas realizaciones, los polímeros basados en etileno pueden tener un índice de fluidez ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,02 a 200 g/10 minuto. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,02 a 200 g/10 minutos se incluyen y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fluidez ( $I_2$ ) puede ser de un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,8, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 o 150 g/10 minutos a un límite superior de 0,9, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 150 o 200 g/10 minutos.
- En algunas realizaciones, los polímeros basados en etileno pueden tener una relación de índices de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) en el intervalo de 5 a 30. Todos los valores individuales y subintervalos de 5 a 30 se incluyen en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la relación de índices de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) puede ser de un límite inferior de 5, 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20 o 25 a un límite superior de 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 o 30.
- Los polímeros basados en etileno pueden comprender además uno o más aditivos. Estos aditivos incluyen agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, adyuvantes del procesamiento, estabilizantes UV, y sus combinaciones. Los polímeros basados en etileno de la presente divulgación pueden contener cualesquiera cantidades de aditivos. Los polímeros basados en etileno pueden comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de estos aditivos, basado en el peso de los polímeros basados en etileno y el uno o más aditivos. Además, los polímeros basados en etileno pueden incluir cargas, que pueden incluir cargas orgánicas o inorgánicas. Estas cargas pueden incluir carbonato cálcico, talco o  $Mg(OH)_2$ , que pueden estar presentes en niveles de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 por ciento, basado en el peso de los polímeros basados en etileno y el uno o más aditivos y/o cargas. En algunas realizaciones, los polímeros basados en etileno se pueden combinar adicionalmente con uno o más polímeros para formar una combinación.
- Los polímeros basados en etileno pueden incluir menos de 50 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 50 por ciento en moles se incluyen y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros basados en etileno pueden comprender desde menos de 30 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; menos de 20 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o de 1 a 20 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o de 1 a 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina.
- En algunas realizaciones, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, tal como de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos específicos de comonómeros de  $\alpha$ -olefina incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno o, alternativamente, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.
- Los polímeros basados en etileno pueden comprender más de 50 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos de más de 50 por ciento en moles se incluyen en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros basados en etileno pueden comprender al menos 52 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, al menos 65 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, al menos 85 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, de 50 a 100 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, de 80 a 100 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno.
- En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno puede comprender un copolímero de bloques olefínico preparado según el susodicho procedimiento de polimerización con intercambio de cadena. El copolímero de bloques olefínico o copolímero de bloques de poli(etileno- $\alpha$ -olefina) puede comprender un segmento derivado de etileno (es decir, segmento duro de polietileno) y un segmento blando que comprende residuos procedentes de la  $\alpha$ -olefina y el etileno. Los residuos de la  $\alpha$ -olefina y el etileno se pueden distribuir aproximadamente aleatoriamente en el segmento blando. En algunas realizaciones, el segmento duro de polietileno se puede caracterizar por tener menos de 5 por ciento en moles (% en moles) de un residuo de la  $\alpha$ -olefina incorporado covalentemente en el mismo. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de poli(etileno- $\alpha$ -olefina) se puede caracterizar por tener una temperatura de fusión de más de 100 grados Celsius ( $^{\circ}C$ ), tal como más de  $120^{\circ}C$ , según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido usando el procedimiento descrito posteriormente.

Los copolímeros de bloques de poli(etileno- $\alpha$ -olefina) pueden comprender residuos de etileno y uno o más residuos de comonomero de  $\alpha$ -olefina copolimerizable (es decir, etileno y uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizables en forma polimerizada). Los copolímeros de bloques de poli(etileno- $\alpha$ -olefina) se pueden caracterizar por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómero polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas. Esto es, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina pueden ser interpolímeros de bloques, tales como interpolímeros o copolímeros de múltiples bloques. Los términos "interpolímero" y copolímero" se usan intercambiamente en la presente memoria.

En algunas realizaciones, el copolímero de múltiples bloques se puede representar mediante la siguiente fórmula:  $(AB)_n$ , donde  $n$  es al menos 1, preferiblemente un número entero mayor de 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 o superior, "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, As y Bs están ligados de un modo lineal, no de un modo ramificado o en estrella. Según se usa en la presente memoria, el término "segmentos duros" se refiere a bloques de unidades polimerizadas en los que están presentes residuos de etileno en una cantidad mayor de 95 por ciento en peso, y preferiblemente mayor de 98 por ciento en peso en los copolímeros de bloques de poli(etileno- $\alpha$ -olefina). En otras palabras, el contenido de residuos de comonomero (es decir,  $\alpha$ -olefina) en los segmentos duros es menor de 5% en peso, tal como menor de 2% en peso. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todos o sustancialmente todos los residuos de etileno. Las expresiones "segmento duro de polietileno" y "segmento duro derivado de etileno" son sinónimas y significan la porción de segmento duro de un copolímero de bloques de poli(etileno- $\alpha$ -olefina). En contraste, según se usa en la presente memoria, el término "segmentos blandos" se refiere a bloques de unidades polimerizadas en los que el contenido de residuos de comonomero ( $\alpha$ -olefina) es mayor de 5% en peso, tal como mayor de 8% en peso, mayor de 10% en peso, o mayor de 15% en peso en los copolímeros de bloques de poli(etileno- $\alpha$ -olefina). En algunas realizaciones, el contenido de residuos de comonomero en los segmentos blandos puede ser mayor de 20% en peso, mayor de 25% en peso, mayor de 30% en peso, mayor de 35% en peso, mayor de 40% en peso, mayor de 45% en peso, mayor de 50% en peso, o mayor de 60% en peso.

## 25 Procedimiento de polimerización

Realizaciones adicionales de la divulgación se refieren a procedimientos de polimerización de olefinas que incluyen polimerizar uno o más monómeros olefínicos en presencia del sistema catalítico para polimerización de olefinas que incluye un complejo de metal-ligando de Fórmula (I). El sistema catalítico para polimerización de olefinas puede ser según cualquiera de las realizaciones descritas previamente.

Se pueden emplear muchos procedimientos de polimerización para producir la composición poliolefínica. Estos procedimientos de polimerización incluyen un procedimiento de polimerización en solución, un procedimiento de polimerización con formación de partículas, y sus combinaciones, usando uno o más reactores convencionales, tales como reactores tipo bucle, reactores isotérmicos, reactores de lecho fluidizado, reactores de depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualesquiera de sus combinaciones. En algunas realizaciones, la composición poliolefínica se puede producir, por ejemplo, a través de un procedimiento de polimerización en fase de solución usando uno o más reactores tipo bucle, reactores isotérmicos y sus combinaciones.

En general, el procedimiento de polimerización en fase de solución se puede producir en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores tipo bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura en el intervalo de 120°C a 300°C; por ejemplo, de 160°C a 215°C, y a presiones en el intervalo de 2,07 a 10,34 MPa (de 300 a 1500 psi); por ejemplo, de 2,76 a 5,17 MPa (de 400 a 750 psi). El tiempo de permanencia en un procedimiento de polimerización en fase de solución puede variar de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 5 a 15 minutos. Etileno, uno o más disolventes, uno o más sistemas catalíticos para polimerización de olefinas de alta temperatura, uno o más cocatalizadores y/o eliminadores y opcionalmente uno o más comonomeros se pueden alimentar continuamente al uno o más reactores. Posibles disolventes incluyen isoparafinas. Estos disolventes pueden estar disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR™ E de ExxonMobil Chemical Co., (Houston, TX). A continuación, la mezcla resultante del polímero basado en etileno y disolvente se puede retirar del reactor y el polímero basado en etileno se puede aislar. El disolvente se puede recuperar a través de una unidad de recuperación de disolvente, tal como un termointercambiador y un tambor separador de vapor-líquido y a continuación se puede reciclar al sistema de polimerización.

En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno se puede producir a través de una polimerización en solución en un sistema de un solo reactor, tal como un sistema de un solo reactor tipo bucle, en el que etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas se pueden polimerizar en presencia de uno o más sistemas catalíticos para polimerización de olefinas a alta temperatura, opcionalmente, uno o más de otros catalizadores y, opcionalmente, uno o más cocatalizadores. En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno se puede producir a través de polimerización en solución en un sistema de doble reactor, por ejemplo, un sistema de doble reactor tipo bucle, en el que etileno y, opcionalmente, una o más  $\alpha$ -olefinas se pueden polimerizar en presencia de uno o más sistemas catalíticos para polimerización de olefinas, opcionalmente, uno o más de otros catalizadores y, opcionalmente, uno o más cocatalizadores. En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno se puede producir a través de polimerización en solución en un sistema de doble reactor, por ejemplo, un sistema de doble reactor tipo bucle, en el que etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos para polimerización de olefinas a alta temperatura, según se describen en la presente memoria, en ambos reactores.



En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno se puede elaborar usando un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, tal como utilizando un reactor de lecho fluidizado. Este tipo de reactor y medios para hacer funcionar el reactor se describen, por ejemplo, en los documentos US 3.709.853, 4.003.712, 4.011.382, 4.302.566, 4.543.399, 4.882.400, 5.352.749, 5.541.270, EP-A-0 802 202 y la Patente Belga N° 839.380. Estas patentes divulgan procedimientos de polimerización en fase gaseosa en los que el medio de polimerización bien se agita mecánicamente o bien se fluidiza mediante el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente.

En algunas realizaciones, el procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento en fase gaseosa continuo, tal como un procedimiento en lecho fluido. El reactor de lecho fluido puede incluir una zona de reacción y una llamada zona de reducción de velocidad. La zona de reacción puede contener un lecho de partículas de polímero crecientes, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para retirar calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que incrementan la capacidad de retirada de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmite a la zona de reacción. Una velocidad adecuada de flujo de gas se puede determinar fácilmente mediante un experimento simple. La reposición de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto polimérico en partículas y el monómero asociado con el mismo se retiran del reactor, y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que abandona la zona de reacción se puede hacer pasar a la zona de reducción de la velocidad en la que se retiran partículas arrastradas. Las partículas arrastradas más finas y el polvo se pueden retirar opcionalmente en un ciclón y/o un filtro para finos. El gas puede hacerse pasar a través de un termointercambiador en el que el calor de polimerización se puede retirar, comprimirse en un compresor y a continuación devolverse a la zona de reacción.

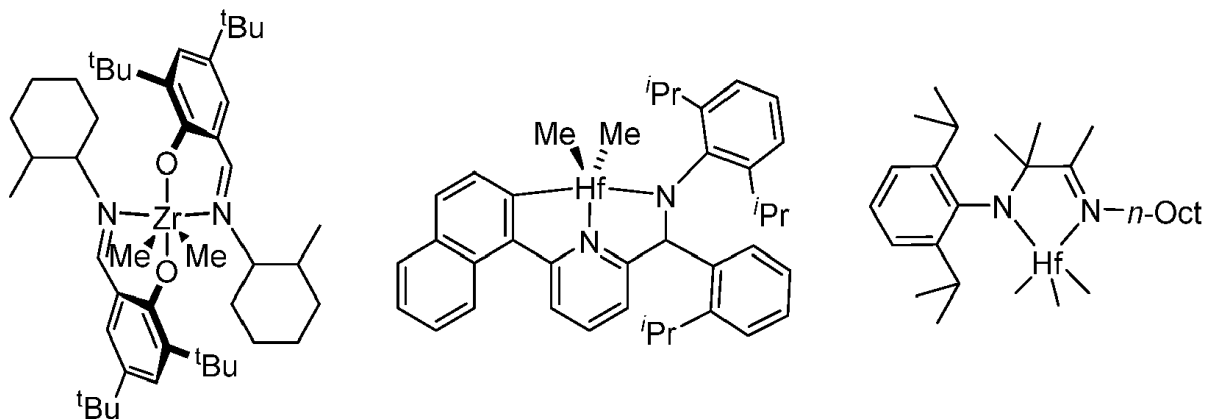
La temperatura del reactor del procedimiento en lecho fluido puede variar de 30°C a 40°C o de 50°C a 90°C o 100°C o 110°C o 120°C. En general, la temperatura del reactor se puede manejar a la temperatura más alta que sea factible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. En este procedimiento en lecho fluido, la temperatura de polimerización, o temperatura de reacción, debe estar por debajo de la temperatura de fusión o "sinterización" del polímero que se va a formar. Así, el límite de temperatura superior en una realización es la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

En algunas realizaciones, también se puede usar un procedimiento de polimerización en suspensión. Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de 1 a 50 atmósferas e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0°C a 120°C, y más particularmente de 30°C a 100°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se pueden añadir etileno y comonómeros y, a menudo, hidrógeno junto con catalizador. La suspensión, incluyendo el diluyente, se retira intermitentemente o continuamente del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente, después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, y, en algunas realizaciones, puede ser un alcano ramificado. En algunas realizaciones, el medio empleado debe ser líquido bajo las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el procedimiento se puede poner en práctica por encima de la temperatura y la presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se puede emplear un medio de hexano, isopentano o isobutano.

Algunas realizaciones de la divulgación pueden utilizar polimerización en forma de partículas, un procedimiento en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero pasa a la solución. Otros procedimientos en suspensión incluyen los que emplean un reactor tipo bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo, o sus combinaciones. Ejemplos de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos en bucle continuos o en depósito agitado. Otros ejemplos de procedimientos en suspensión se describen en el documento US 4.613.484 y Metallocene-Based Polyolefins Vol. 2 pp. 322-332 (2000).

En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) se puede combinar con uno o más catalizadores adicionales en un procedimiento de polimerización. Catalizadores adicionales adecuados incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que estén adaptados para preparar polímeros de la composición o el tipo deseados. Se pueden emplear catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos. Ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen las bien conocidas composiciones de Ziegler-Natta, particularmente haluros de metales del Grupo 4 soportados sobre haluros o haluros y alcóxidos mixtos de metales del Grupo 2 y los bien conocidos catalizadores basados en cromo o vanadio. Por facilidad de uso y para la producción de segmentos poliméricos de peso molecular estrecho en solución, en algunas realizaciones, los catalizadores para el uso en la presente memoria pueden ser catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o complejo metálico relativamente puro, particularmente compuestos o complejos basados en metales seleccionados de los Grupos 3-10 o la serie de lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Se prefiere que cualquier catalizador empleado en la presente memoria no afecte perjudicialmente de forma significativa al comportamiento del otro catalizador bajo las condiciones de la presente polimerización. Deseablemente, la actividad del catalizador no se reduce en más de 25%, más preferiblemente más de 10% bajo las condiciones de la presente polimerización.

- 5 En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) se puede combinar con uno o más catalizadores adicionales y un agente de intercambio de cadena en un procedimiento de polimerización con intercambio de cadena para preparar el susodicho copolímero de bloques olefínico. Catalizadores adecuados para el uso incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que estén adaptados para preparar polímeros de la composición o el tipo deseados y sean capaces de intercambio de cadena. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen reactivos de dialquilocinc y reactivos de trialquilaluminio. Ejemplos de estos catalizadores incluyen las siguientes estructuras:



- 10 El procatalizador que comprende el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) se puede activar para formar una composición catalítica activa mediante la combinación con uno o más cocatalizadores, según se describe previamente.

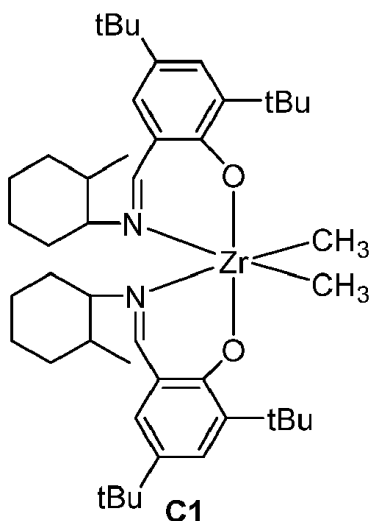
### Ejemplos

Se hace referencia a los siguientes ejemplos para ilustrar una o más características o realizaciones de la presente divulgación. Los ejemplos no pretenden limitar de ningún modo el alcance de la presente divulgación o de las reivindicaciones adjuntas.

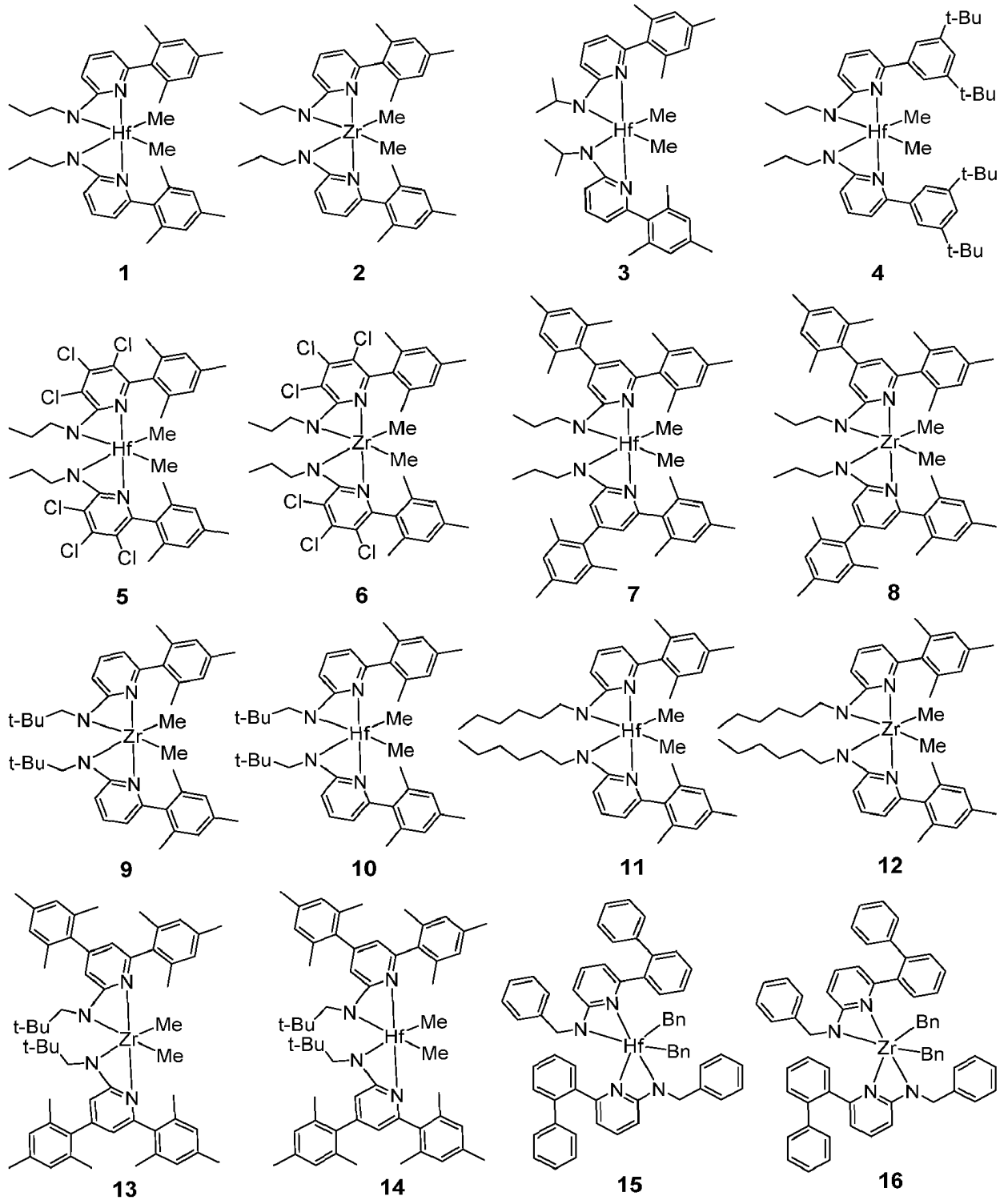
- 15 Los ejemplos demuestran que los sistemas catalíticos para polimerización de olefinas según realizaciones de la presente divulgación poseen propiedades mejoradas que facilitan la producción de poliolefinas de alto peso molecular ( $M_w$ ) que tienen polidispersidades estrechas y especialmente baja incorporación de octeno.

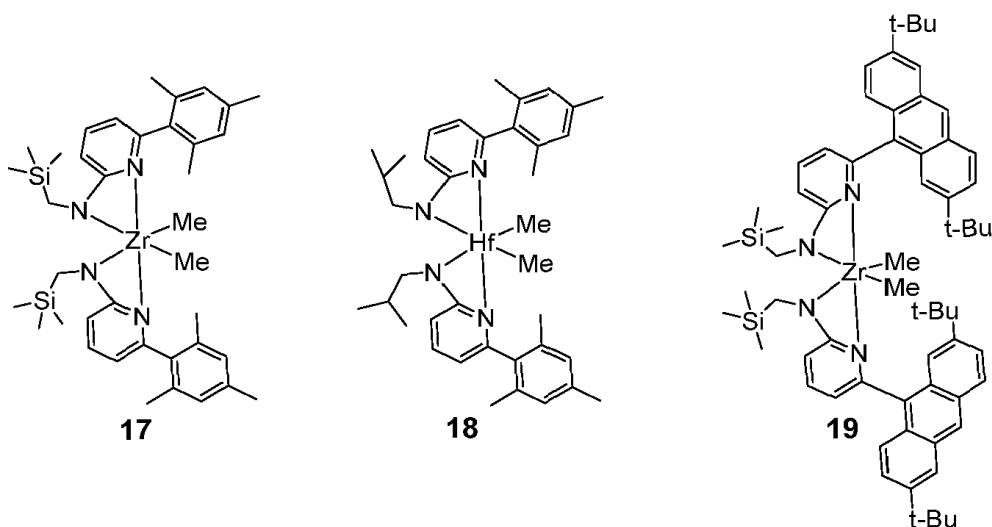
### Componentes procatalíticos

El Procatalizador Comparativo, C1, tiene la siguiente estructura:



Los Catalizadores de la Invención, 1-19, tienen las estructuras mostradas posteriormente:



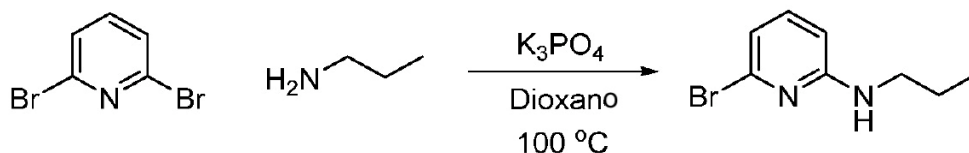


Procedimiento general para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina.

5 Dentro de una cabina de seguridad con guantes, un vial se carga con  $\text{HfCl}_4$  o  $\text{ZrCl}_4$  (0,23 mmol) y tolueno (5 ml). La solución se enfría hasta  $-30^\circ\text{C}$  y a continuación se añade  $\text{MeMgBr}$  (0,35 ml, 3 M, 1,04 mmol). La solución se deja agitar durante 2 min. y a continuación se añade una suspensión en tolueno frío (5 ml) del ligando (0,23 mmol). La solución cambia rápidamente a un color amarillo y se deja agitar a temperatura ambiente durante 2 h. Todas las materias volátiles se retiran y el residuo se tritura con hexanos. El residuo se recoge en hexanos y se filtra a través de una frita desechable. La solución amarilla se evacúa hasta sequedad y a continuación se disuelve en éter. La solución amarilla se concentra y se enfría hasta  $-30^\circ\text{C}$  para dar cristales amarillos del producto.

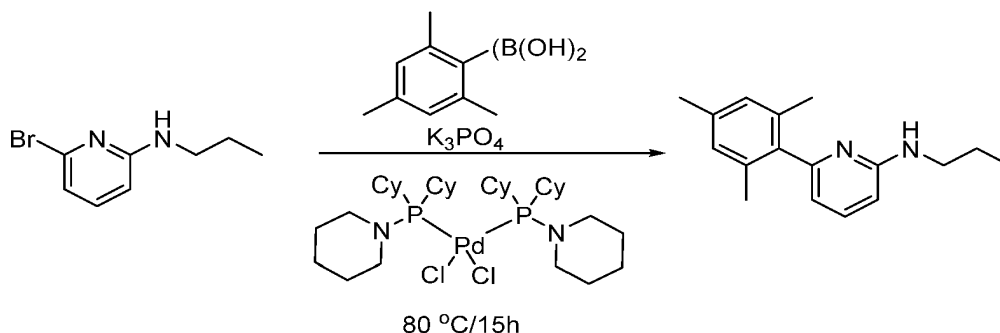
10 Síntesis del Procatalizador de la Invención 1:

El Procatalizador de la Invención 1 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando  $\text{ZrCl}_4$ .



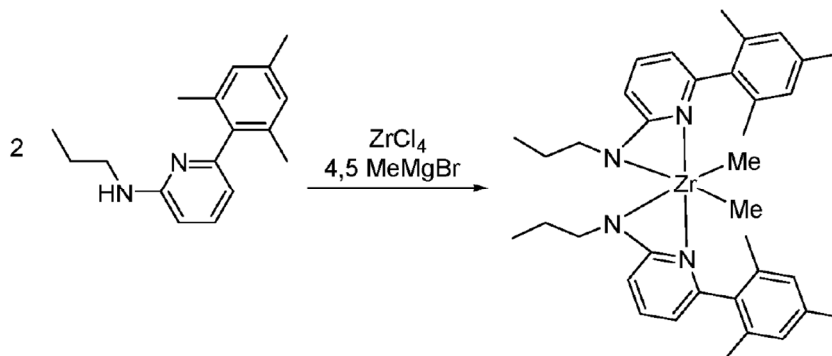
Reacción de Síntesis del Procatalizador 1 (1 de 3)

15 Un vial de 40 mililitros (ml) se cargó con la dibromopiridina (3,00 gramos (g), 12,66 milimoles (mmol)),  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (10,75 g, 50,66 mmol) y propilamina (3,00 g, 50,66 mmol). El vial se purgó con nitrógeno y se añadió dioxano anhidro (15 ml) y la reacción se calentó hasta  $100^\circ\text{C}$  durante 3 días (d). Todas las materias volátiles se retiraron y el residuo se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se lavó con agua. La capa orgánica se recogió y todas las materias volátiles se retiraron. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 90:10) para dar el producto puro. El rendimiento  
20 era 1,59 g, o 58%.



Reacción de Síntesis del Procatalizador 1 (2 de 3)

Un vial de 40 ml se cargó con la 2-Br-6-N<sup>i</sup>Pr-piridina (0,580 g, 2,70 mmol), ácido mesitilborónico (0,386 g, 3,24 mmol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,859 g, 4,04 mmol) y tolueno (8 ml). El vial se purgó con nitrógeno y a continuación el catalizador de Pd (0,100 g, 0,13 mmol) se cargó y la reacción se calentó hasta 80°C durante 15 horas (h). Se añadió agua y la capa orgánica se extrajo. Todas las materias volátiles se retiraron y el producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:acetato de etilo 90:10). El rendimiento era 0,175 g, o 26%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H NMR), cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,55 - 7,45 (m, 1H), 6,95 - 6,87 (m, 2H), 6,50 (dd, J = 7,3, 0,7 Hz, 1H), 6,31 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 4,78 (s, 1H), 3,24 - 3,11 (m, 2H), 2,32 (s, 3H), 2,10 (s, 6H), 1,64 (h, J = 7,3 Hz, 2H), 1,00 (t, J = 7,4 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158,94, 158,45, 138,32, 137,68, 136,86, 135,60, 128,17, 113,42, 103,05, 44,32, 22,76, 21,07, 20,09, 11,57.

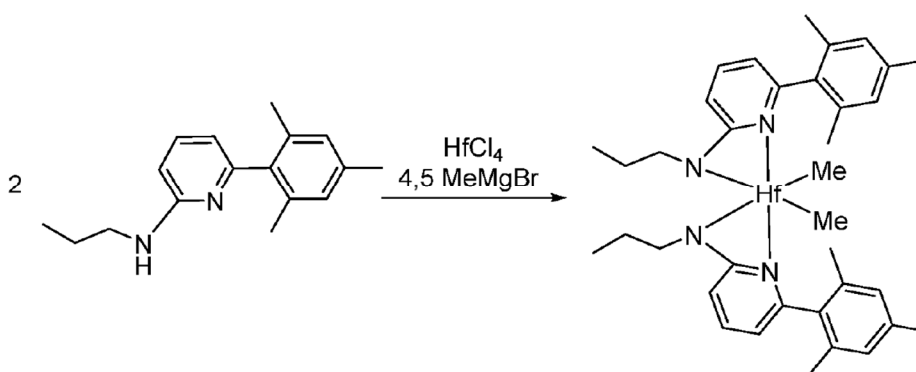


Reacción de Síntesis del Procatalizador 1 (3 de 3)

El rendimiento era 81%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 6,95 (dd, J = 8,6, 7,2 Hz, 2H), 6,70 (s, 4H), 5,84 (dd, J = 7,2, 0,8 Hz, 2H), 5,76 (dd, J = 8,6, 0,8 Hz, 2H), 2,77 - 2,66 (m, 4H), 2,12 (s, 6H), 1,91 (s, 12H), 1,53 - 1,36 (m, 4H), 0,87 (t, J = 7,3 Hz, 6H), 0,67 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 171,81, 156,18, 140,96, 136,79, 136,37, 135,43, 127,82, 109,73, 101,24, 49,33, 47,83, 23,35, 20,69, 19,81, 11,81.

Síntesis del Procatalizador de la Invención 2:

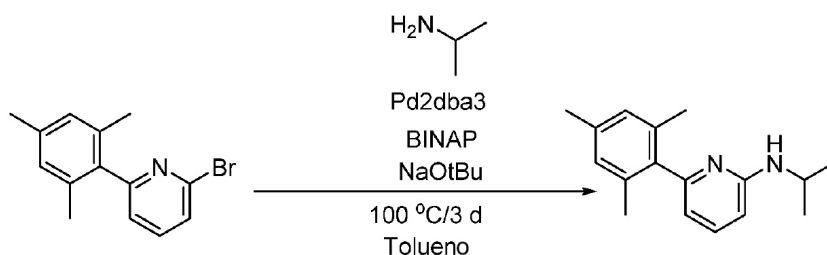
El Procatalizador de la Invención 2 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando HfCl<sub>4</sub>.



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 2

El rendimiento era 69%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 6,96 (dd, J = 8,6, 7,2 Hz, 2H), 6,69 (s, 4H), 5,88 (dd, J = 7,2, 0,8 Hz, 2H), 5,73 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 2,69 - 2,57 (m, 4H), 2,14 (s, 6H), 1,87 (s, 12H), 1,39 (h, J = 7,4 Hz, 4H), 0,86 (t, J = 7,4 Hz, 6H), 0,49 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 170,89, 156,01, 140,76, 136,77, 136,42, 135,47, 127,79, 109,51, 101,92, 53,45, 48,72, 23,51, 20,69, 19,90, 11,80.

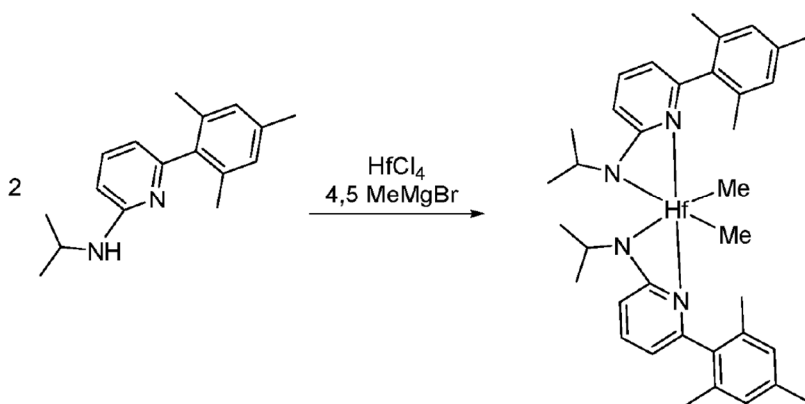
Síntesis del Procatalizador de la Invención 3:



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 3 (1 de 2)

5 Se sintetizó 2-bromo-6-mesitilpiridina según se describe en: Labonne, A.; Kribber, T.; Hintermann, L. Org. Lett. 2006, 8, 5853-5856. Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un vial de 20 ml se cargó con 2-mesitil-6-bromo-  
 10 piridina (0,370 g, 1,34 mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (0,286 g, 2,97 mmol), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0,061 g, 0,07 mmol), BINAP (0,042 g, 0,07 mmol), isopropilamina (0,135 g, 2,28 mmol) y tolueno (8 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta 100°C durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadió gel de sílice y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 80:20). El rendimiento era 0,220 g, o 65%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,46 (dd, J = 8,4, 7,3 Hz, 1H), 6,88 (s, 2H), 6,45 (dd, J = 7,3, 0,6 Hz, 1H), 6,30 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 4,52 (s, 1H), 3,81 (p, J = 6,2 Hz, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,06 (s, 6H), 1,22 (d, J = 6,4 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158,54, 158,15, 138,40, 137,58, 136,83, 135,60, 128,17, 113,32, 103,91, 43,25, 23,04, 21,09, 20,13.

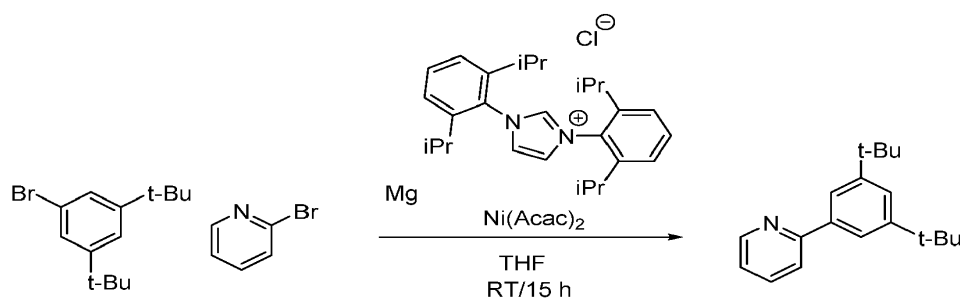
15 El Procatalizador de la Invención 3 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando HfCl<sub>4</sub>.



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 3 (2 de 2)

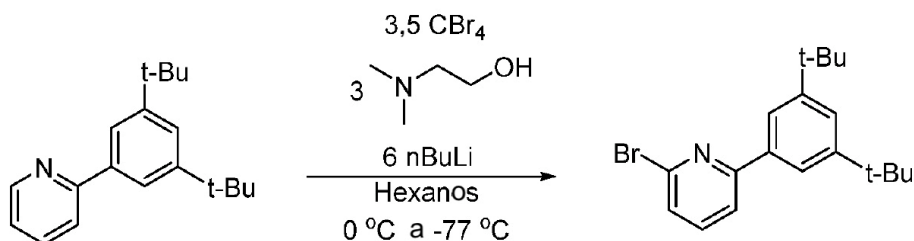
20 El rendimiento era 53%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 6,96 (ddd, J = 8,6, 7,2, 1,4 Hz, 2H), 6,68 (s, 4H), 5,87 (dd, J = 7,2, 1,4 Hz, 2H), 5,81 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 3,14 (p, J = 6,4 Hz, 2H), 2,13 (s, 6H), 1,88 (s, 12H), 1,01 (s, 12H), 0,45 (s, 6H).

Síntesis del Procatalizador de la Invención 4:



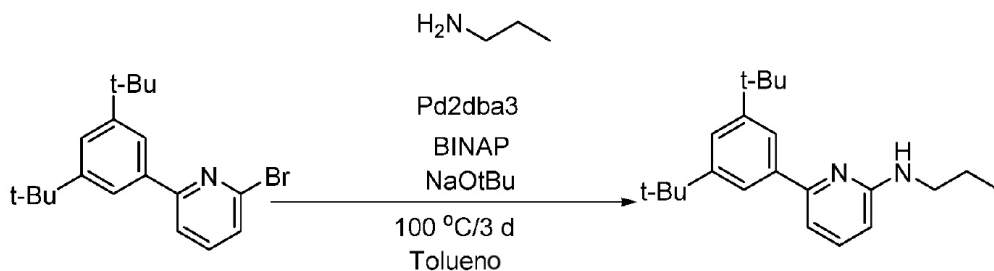
Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 4 (1 de 4)

Dentro de la cámara de manipulación con guantes, un frasco de 100 ml se cargó con Mg (0,340 g, 14,2 mmol) y THF (30 ml). Se añadieron dos gotas de dibromoetano seguido por 3,5-diterc-butilbromobenceno (1,91 g, 7,08 mmol). La reacción se agitó durante 4 h a 50°C y la solución cambiaba a una solución amarillo claro. Un segundo vial de 100 ml se cargó con 2-bromopiridina (1,76 g, 7,43 mmol), acetilacetato de níquel (0,055 g, 0,21 mmol), cloruro de 2,6-diisopropilimidazolio (0,090 g, 0,21 mmol) y THF (20 ml). El producto de Grignard se filtró por gravedad a través de una frita desechable directamente en la solución de 2-bromopiridina. El color cambiaba instantáneamente a un color verde seguido por un color pardo oscuro. La reacción se agitó durante 3 d, se desactivó con salmuera y se extrajo con EtOAc. La capa orgánica se recogió y todas las materias volátiles se retiraron. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 70:30). El rendimiento era 1,25 g, o 66%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,73 - 8,66 (m, 1H), 7,83 - 7,78 (m, 2H), 7,76 - 7,68 (m, 2H), 7,50 (t, J = 1,9 Hz, 1H), 7,23 - 7,16 (m, 1H), 1,42 - 1,37 (m, 18H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158,73, 151,09, 149,56, 138,92, 136,50, 123,14, 121,69, 121,35, 120,93, 34,99, 31,51.



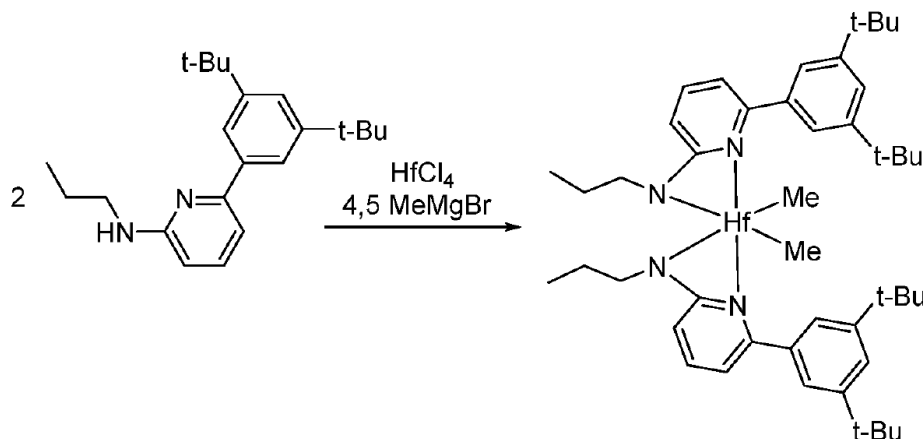
## Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 4 (2 de 4)

Un matraz de fondo redondo de 100 ml se cargó con dimetilaminoetanol (1,40 ml, 14,0 mmol) y hexanos (20 ml). El matraz se purgó con nitrógeno y a continuación se añadió gota a gota nBuLi (11,2 ml, 2,5 M, 28,0 mmol) a 0°C. La reacción se agitó durante 30 min. y a continuación se añadió gota a gota una solución en hexanos (10 ml) de 2-(3,5-di-terc-butilfenil)piridina (1,250 g, 4,67 mmol). La solución se volvía pardo oscuro y se agitó durante 3 h. La solución se enfrió hasta -77°C y a continuación se añadió gota a gota CBr<sub>4</sub> (5,43 g, 16,4 mmol) en hexanos (10 ml). Se formaba un precipitado y la reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se añadió agua para desactivar la reacción y a continuación se añadió acetato de etilo y la capa orgánica se extrajo. Se añadió sílice a la solución y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se cargó en una columna y se purificó a través de cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 90:10). El rendimiento era 1,33 g, o 82%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,77 (dd, J = 1,8, 0,5 Hz, 2H), 7,66 (dd, J = 7,7, 0,8 Hz, 1H), 7,56 (td, J = 7,7, 0,6 Hz, 1H), 7,52 (t, J = 1,8 Hz, 1H), 7,38 (dd, J = 7,8, 0,7 Hz, 1H), 1,44 - 1,33 (m, 18H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159,93, 151,23, 142,03, 138,75, 137,28, 125,93, 123,83, 121,44, 119,40, 35,00, 31,48.



## Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 4 (3 de 4)

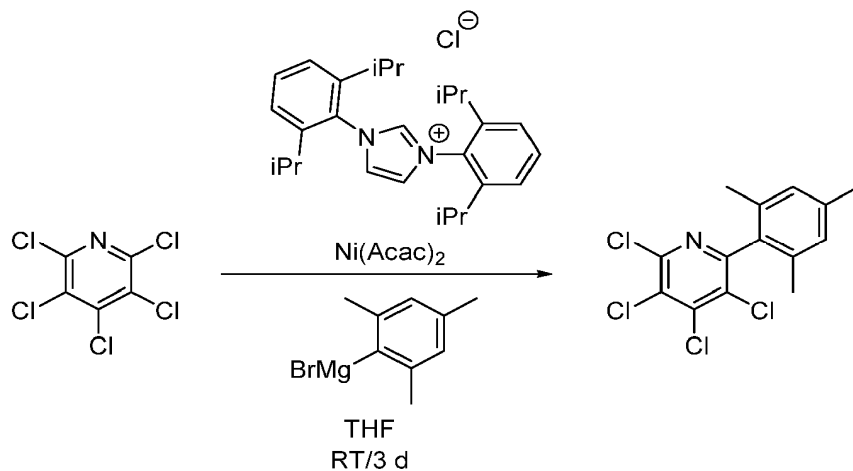
Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un vial de 20 ml se cargó con 3,5-2-bromo-6-(3,5-di-terc-butilfenil)piridina (0,300 g, 0,87 mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (0,185 g, 1,92 mmol), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0,040 g, 0,04 mmol), BINAP (0,027 g, 0,04 mmol), propilamina (0,087 g, 1,47 mmol) y tolueno (8 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta 100°C durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadió gel de sílice y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 85:15). El rendimiento era 0,190 g, o 68%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,91 (d, J = 1,9 Hz, 2H), 7,57 - 7,51 (m, 2H), 7,15 - 7,07 (m, 1H), 6,36 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 4,82 (t, J = 5,6 Hz, 1H), 3,41 - 3,26 (m, 2H), 1,74 (hept, J = 7,3 Hz, 2H), 1,48 (s, 18H), 1,07 (t, J = 7,4 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158,83, 157,16, 150,73, 139,55, 137,93, 122,70, 121,37, 109,72, 104,44, 44,25, 35,03, 31,63, 22,92, 11,73.



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 4 (4 de 4)

5 El Procatalizador de la Invención 4 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando  $\text{HfCl}_4$ . El rendimiento era 72%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7,49 (t,  $J = 1,8$  Hz, 2H), 7,42 (d,  $J = 1,9$  Hz, 4H), 6,93 (dd,  $J = 8,5, 7,3$  Hz, 2H), 6,24 (dd,  $J = 7,3, 0,7$  Hz, 2H), 5,65 - 5,57 (m, 2H), 2,94 (t,  $J = 7,1$  Hz, 4H), 1,56 - 1,41 (m, 4H), 1,31 (s, 36H), 0,89 (t,  $J = 7,4$  Hz, 6H), 0,66 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  168,41, 157,22, 150,34, 140,56, 139,04, 122,81, 122,24, 109,19, 101,80, 54,74, 48,84, 34,68, 31,36, 23,20, 11,83.

Síntesis del Procatalizador de la Invención 5:



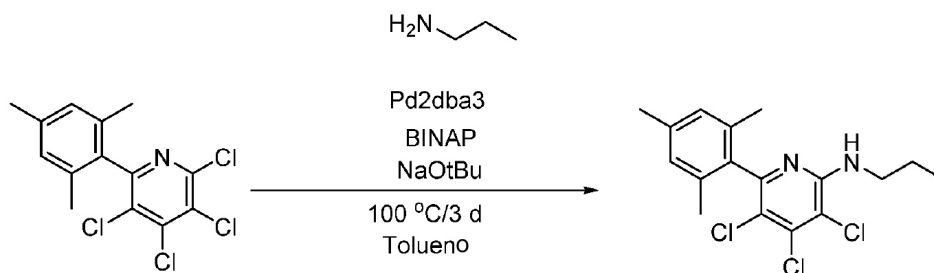
10

Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 5 (1 de 3)

15 Dentro de la cámara de manipulación con guantes, un frasco de 100 ml se cargó con pentacloropiridina (1,50 g, 5,97 mmol), acetilacetonato de níquel (0,046 g, 0,18 mmol), cloruro de 2,6-diisopropilimidazolío (0,076 g, 0,18 mmol) y THF (20 ml). El producto de Grignard mesitílico (1,0 M, 6,1 ml, 6,1 mmol) se añadió lentamente a la solución. El color cambiaba instantáneamente hasta un color verde seguido por un color pardo oscuro. La reacción se agitó durante 3 d, se desactivó con salmuera y se extrajo con EtOAc. La capa orgánica se recogió y todas las materias volátiles se retiraron. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 70:30). El rendimiento era 1,85 g, o 93%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,01 - 6,85 (s, 2H), 2,32 (s, 3H), 1,99 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156,53, 147,57, 143,31, 138,90, 135,26, 133,45, 130,53, 128,84, 128,40, 21,17, 19,51.

20

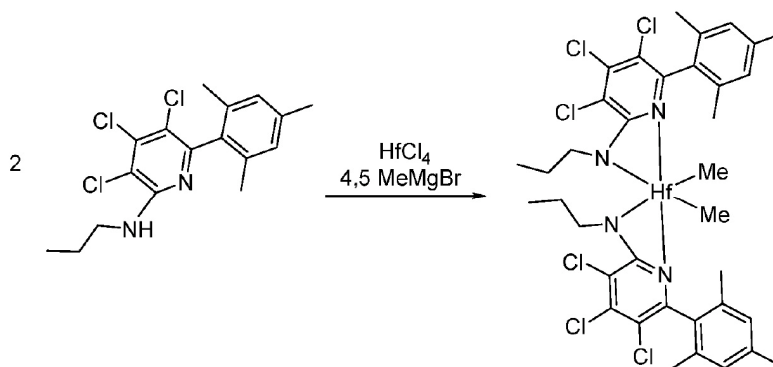




Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 5 (2 de 3)

5 Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un vial de 20 ml se cargó con 2-mesitil-tetracloropiridina (0,907 g, 2,71 mmol), NaOtBu (0,578 g, 6,01 mmol), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0,124 g, 0,14 mmol), BINAP (0,084 g, 0,14 mmol), propilamina (0,176 g, 2,98 mmol) y tolueno (8 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta 100°C durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadió gel de sílice y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 50:50). El rendimiento era 0,567 g, o 59%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,07 - 6,96 (m, 2H), 5,22 (t, J = 5,5 Hz, 1H), 3,52 - 3,41 (m, 2H), 2,41 (s, 3H), 2,12 (s, 6H), 1,62-1,71 (m, 2H), 1,01 (t, J = 7,4 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 154,47, 152,90, 140,00, 137,85, 135,91, 135,47, 128,21, 117,37, 112,53, 43,53, 22,91, 21,28, 19,55, 11,48.

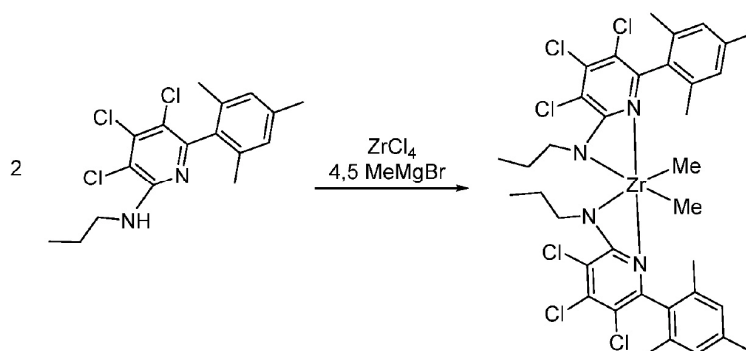
10



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 5 (3 de 3)

15 El Procatalizador de la Invención 5 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando HfCl<sub>4</sub>. El rendimiento era 75%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 6,68 (s, 4H), 3,05 (s, 4H), 2,06 (s, 6H), 1,79 (s, 12H), 1,51 (h, J = 7,5 Hz, 4H), 0,80 (t, J = 7,3 Hz, 6H), 0,45 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 163,90, 153,09, 146,90, 138,37, 134,94, 132,84, 128,55, 115,14, 112,42, 57,43, 47,93, 27,11, 20,60, 19,22, 11,07.

Síntesis del Procatalizador de la Invención 6:



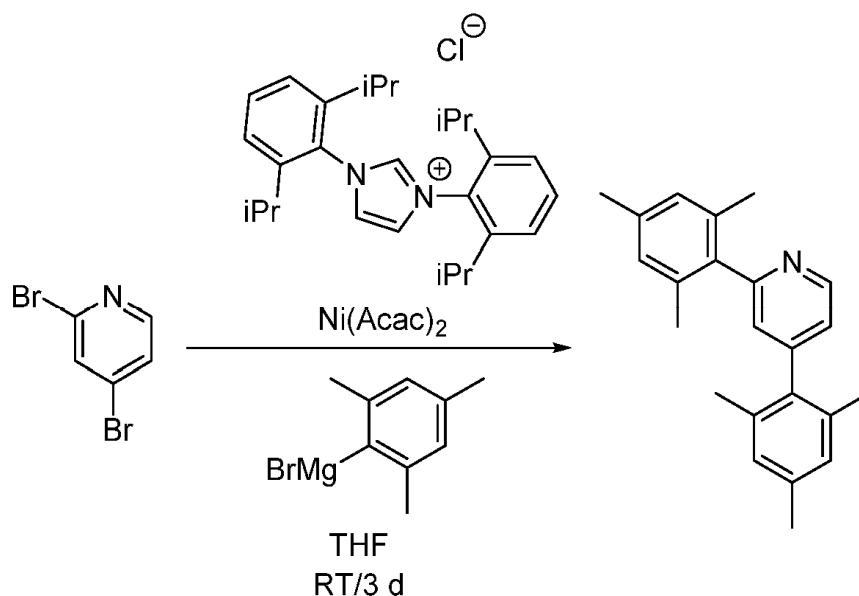
20

Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 6

El Procatalizador de la Invención 6 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando  $ZrCl_4$ . El rendimiento era 71%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1H$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  6,66 (s, 4H), 3,28 - 3,11 (m, 4H), 2,04 (s, 6H), 1,83 (s, 12H), 1,56 (dq,  $J = 14,8, 7,1$  Hz, 4H), 0,81 (t,  $J = 7,2$  Hz, 6H), 0,62 (s, 6H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  164,66, 153,21, 146,85, 138,38, 135,02, 132,77 128,44, 114,88, 110,98, 52,42, 49,12, 26,84, 20,62, 19,22, 11,07.

5

Síntesis del Procatalizador de la Invención 7

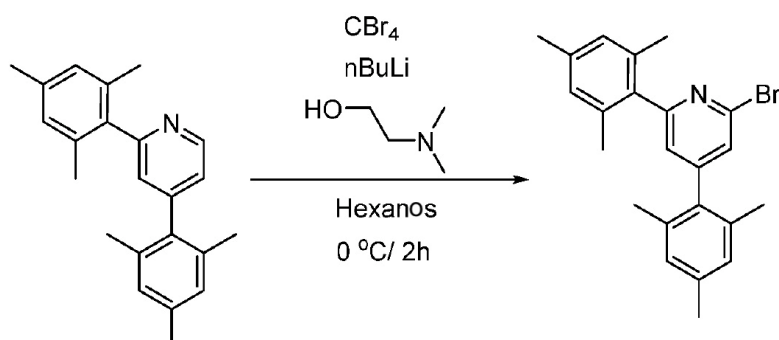


Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 7 (1 de 4)

Dentro de la cámara de manipulación con guantes, un frasco de 100 ml se cargó con 2,4-bromopiridina (2,00 g, 8,44 mmol), acetilacetonato de níquel (0,065 g, 0,25 mmol), cloruro de 2,6-diisopropilimidazolio (0,108 g, 0,25 mmol) y THF (20 ml). El producto de Grignard mesitílico (1,0 M, 17,3 ml, 17,3 mmol) se añadió lentamente a la solución. El color cambiaba instantáneamente hasta un color verde seguido por un color pardo oscuro. La reacción se agitó durante 3 d, se desactivó con salmuera y se extrajo con EtOAc. La capa orgánica se recogió y todas las materias volátiles se retiraron. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 70:30). El rendimiento era 2,34 g, o 88%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1H$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,79 (dd,  $J = 5,0, 0,9$  Hz, 1H), 7,08 (dd,  $J = 5,0, 1,7$  Hz, 1H), 7,06 (dd,  $J = 1,6, 0,9$  Hz, 1H), 7,02 - 6,98 (m, 2H), 6,98 - 6,94 (m, 2H), 2,37 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 2,12 (s, 6H), 2,09 (s, 6H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  160,31, 149,83, 149,72, 137,80, 137,42, 137,31, 136,44, 135,55, 134,99, 128,38, 128,31, 125,68, 122,61, 21,13, 21,07, 20,59, 20,18.

15

20



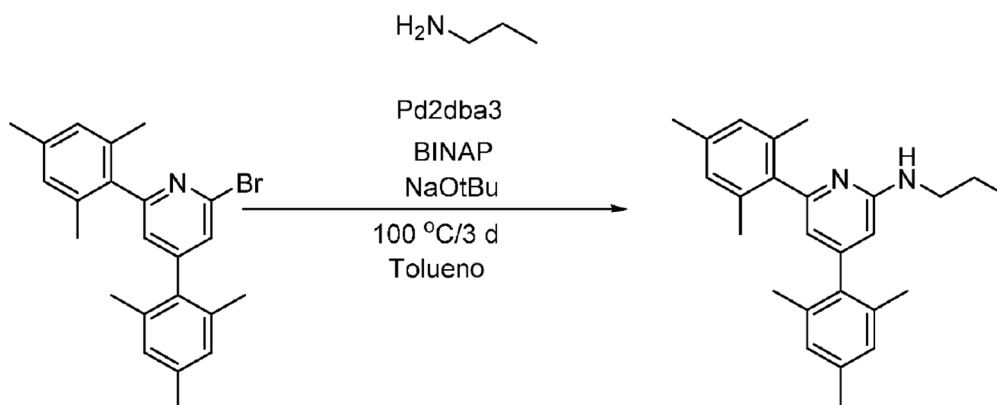
Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 7 (2 de 4)

Un matraz de fondo redondo de 100 ml se cargó con dimetilaminoetanol (2,27 g, 22,5 mmol) y hexanos (20 ml). El matraz se purgó con nitrógeno y a continuación se añadió gota a gota nBuLi (18,0 ml, 2,5 M, 45,0 mmol) a 0°C. La reacción se agitó durante 30 min y a continuación se añadió gota a gota una solución en hexanos (10 ml) de 2,4-dimesitilpiridina (2,367 g, 7,50 mmol). La solución se volvió pardo oscuro y se agitó durante 3 h. La solución se enfrió hasta -77°C y a continuación se añadió gota a gota  $CBr_4$  (8,71 g, 26,3 mmol) en hexanos (10 ml). Se formaba un

25

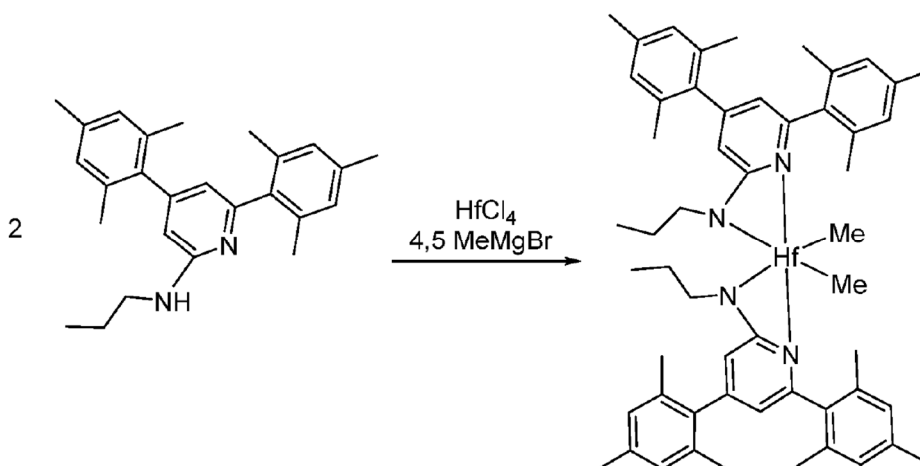
precipitado y la reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se añadió agua para desactivar la reacción y a continuación se añadió acetato de etilo y la capa orgánica se extrajo. Se añadió sílice a la solución y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se cargó en una columna y se purificó a través de cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 90:10). La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:

5  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,32 - 7,29 (m, 1H), 7,02 - 7,00 (m, 1H), 6,99 - 6,96 (m, 2H), 6,96 - 6,94 (m, 2H), 2,36 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,13 (s, 6H), 2,09 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161,14, 152,59, 142,09, 137,91, 137,85, 136,37, 135,55, 134,98, 134,84, 128,49, 128,41, 126,60, 125,07, 21,10, 21,05, 20,56, 20,22.



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 7 (3 de 4)

10 Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un vial de 20 ml se cargó con 2,4-dimesitil-6-bromo-piridina (0,600 g, 1,52 mmol),  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (0,325 g, 3,38 mmol),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0,070 g, 0,08 mmol), BINAP (0,047 g, 0,08 mmol), propilamina (0,153 g, 2,59 mmol) y tolueno (8 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta  $100^\circ\text{C}$  durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadió gel de sílice y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 85:15). El rendimiento era 0,36 g, o 64%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,93 (s, 2H), 6,89 (s, 2H), 6,31 (t,  $J = 1,4$  Hz, 1H), 6,13 (d,  $J = 1,2$  Hz, 1H), 4,75 (s, 1H), 3,17 (q,  $J = 6,5, 6,0$  Hz, 2H), 2,32 (s, 3H), 2,29 (s, 3H), 2,12 (s, 6H), 2,10 (s, 6H), 1,65 (h,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 0,98 (td,  $J = 7,4, 1,3$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,22, 158,58, 151,20, 138,18, 137,62, 136,90, 136,86, 135,49, 135,11, 128,15, 128,08, 114,81, 103,62, 44,50, 22,75, 21,05, 21,00, 20,41, 20,08, 11,55.

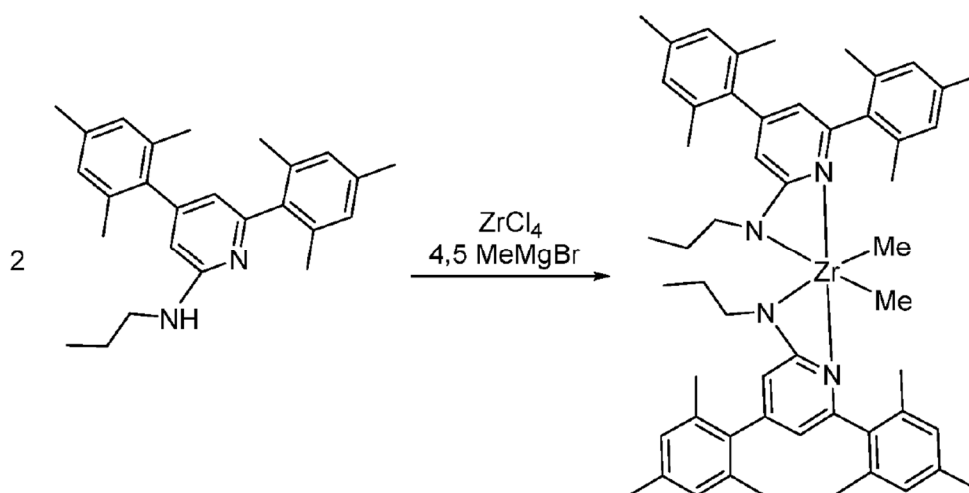


20 Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 7 (4 de 4)

El Procatalizador de la Invención 7 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando  $\text{HfCl}_4$ . El rendimiento era 85%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,79 (s, 4H), 6,72 (s, 4H), 5,85 (s, 2H), 5,62 (s, 2H), 2,69 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H), 2,14 (d,  $J = 4,0$  Hz, 24H), 2,07 (s, 12H), 1,45 (h,  $J = 7,0$  Hz, 4H), 0,91 - 0,77 (m, 6H), 0,49 (d,  $J = 1,4$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  171,74, 156,67, 155,56, 138,18, 137,21, 137,08, 136,86, 135,84, 134,82, 128,65, 128,13, 111,55, 102,55, 53,78, 49,19, 24,23, 21,18, 21,12, 20,71, 20,48, 12,20.

25

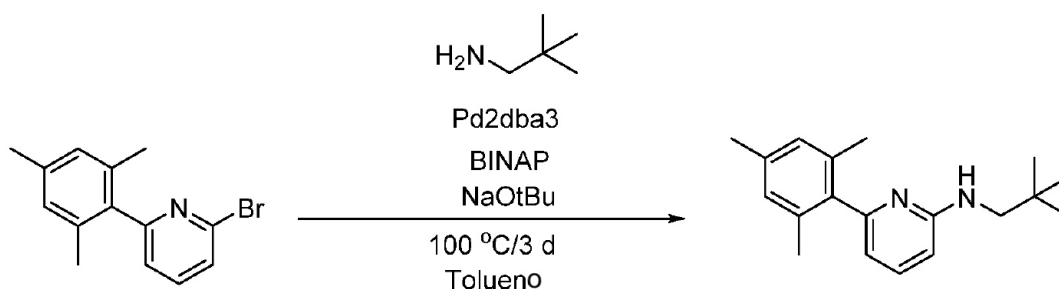
## Síntesis del Procatalizador de la Invención 8:



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 8

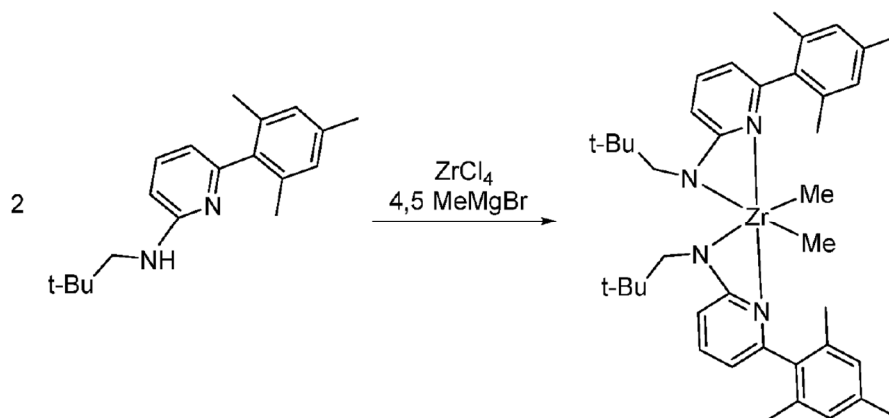
El Procatalizador de la Invención 8 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando  $ZrCl_4$ . El rendimiento era 88%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1H$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  6,81 - 6,77 (m, 4H), 6,74 - 6,68 (m, 4H), 5,86 (d,  $J = 1,3$  Hz, 2H), 5,59 (d,  $J = 1,2$  Hz, 2H), 2,88 - 2,70 (m, 4H), 2,15 (s, 6H), 2,14 (s, 12H), 2,12 (s, 6H), 2,07 (s, 12H), 1,61 - 1,43 (m, 4H), 0,84 (t,  $J = 7,4$  Hz, 6H), 0,67 (s, 6H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  172,10, 156,38, 155,30, 137,77, 136,80, 136,62, 136,38, 135,37, 134,36, 128,19, 127,76, 111,29, 101,42, 49,42, 48,26, 23,61, 20,76, 20,71, 20,19, 19,87, 11,80.

## Síntesis del Procatalizador de la Invención 9:



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 9 (1 de 2)

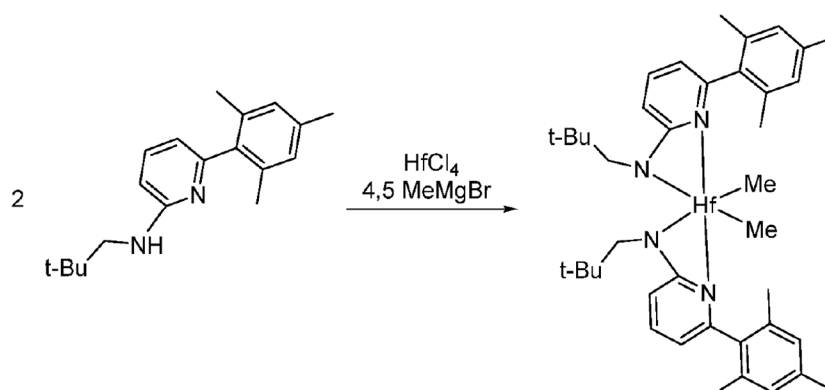
Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un vial de 20 ml se cargó con 2-mesitil-6-bromo-piridina (0,600 g, 2,17 mmol),  $NaO^tBu$  (0,463 g, 4,82 mmol),  $Pd_2dba_3$  (0,099 g, 0,11 mmol), BINAP (0,068 g, 0,11 mmol), neopentilamina (0,322 g, 3,69 mmol) y tolueno (8 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta  $100^\circ C$  durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadió gel de sílice y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos: $CH_2Cl_2$  50:50). El rendimiento era 0,53 g, o 86%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1H$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,55 - 7,45 (m, 1H), 6,99 - 6,91 (m, 2H), 6,50 (dd,  $J = 7,3, 0,8$  Hz, 1H), 6,36 (dd,  $J = 8,4, 0,7$  Hz, 1H), 4,78 (t,  $J = 6,0$  Hz, 1H), 3,09 (d,  $J = 6,2$  Hz, 2H), 2,35 (s, 3H), 2,14 (s, 6H), 1,03 (s, 9H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  159,39, 158,41, 138,40, 137,70, 136,85, 135,60, 128,22, 113,27, 103,12, 54,11, 32,11, 27,58, 21,12, 20,14.



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 9 (2 de 2)

5 El Procatalizador de la Invención 9 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando  $\text{ZrCl}_4$ . El rendimiento era 90%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,95 - 6,87 (m, 2H), 6,69 (s, 4H), 5,90 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H), 5,84 - 5,77 (m, 2H), 2,48 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,86 (s, 12H), 0,96 (s, 18H), 0,64 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  173,04, 155,99, 140,61, 137,14, 136,77, 135,78, 128,18, 109,88, 103,06, 58,78, 49,07, 34,64, 28,76, 21,08, 20,34.

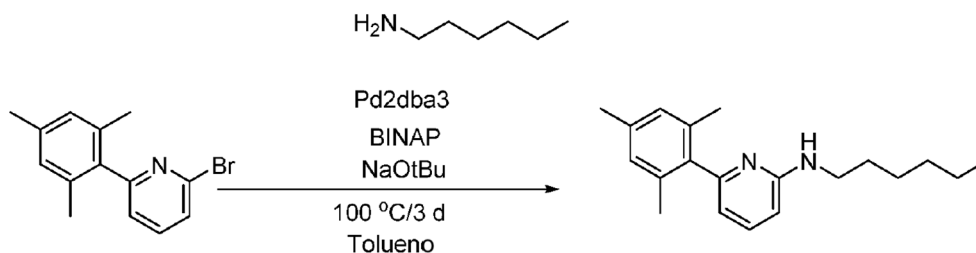
Síntesis del Procatalizador de la Invención 10:



10 Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 10

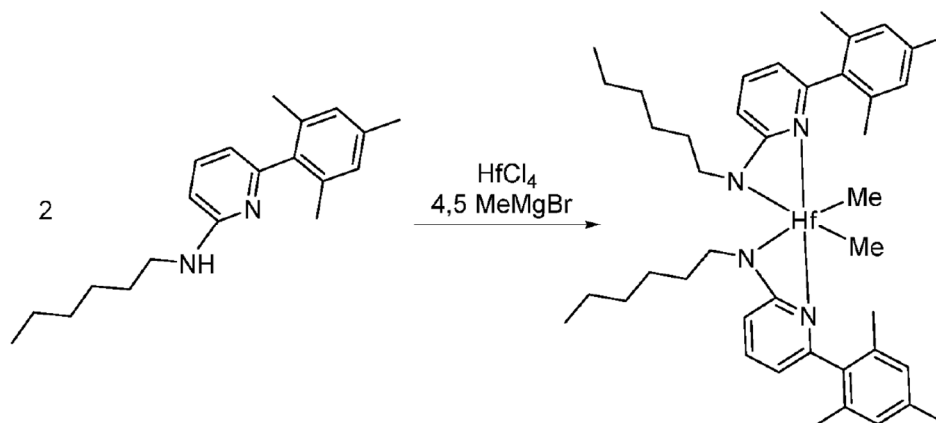
15 El Procatalizador de la Invención 10 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando  $\text{HfCl}_4$ . El rendimiento era 86%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,96 - 6,86 (m, 2H), 6,70 (s, 4H), 5,88 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 5,85 - 5,81 (m, 2H), 2,41 (s, 4H), 2,18 (s, 6H), 2,10 - 1,94 (m, 6H), 1,71 - 1,51 (m, 6H), 0,95 (s, 18H), 0,47 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  171,86, 155,31, 140,05, 136,79, 136,39, 135,94, 134,97, 127,96, 109,27, 103,49, 57,80, 54,81, 34,23, 28,39, 20,69, 20,31, 19,79.

Síntesis del Procatalizador de la Invención 11:



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 11 (1 de 2)

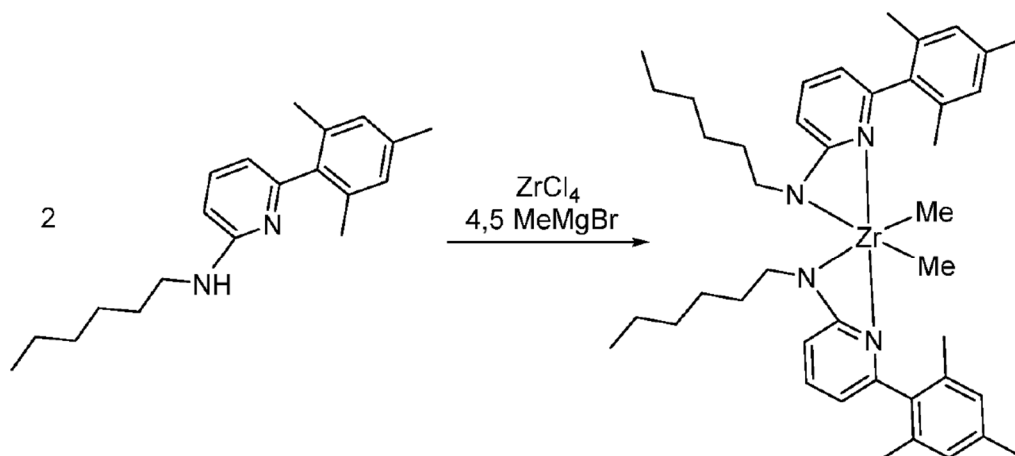
Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un vial de 20 ml se cargó con 2-mesitil-6-bromo-piridina (0,500 g, 1,81 mmol), NaOtBu (0,386 g, 4,02 mmol), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0,083 g, 0,09 mmol), BINAP (0,056 g, 0,09 mmol), hexilamina (0,311 g, 3,08 mmol) y tolueno (8 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta 100°C durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadió gel de sílice y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 50:50). El rendimiento era 0,325 g, o 61%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,58 - 7,46 (m, 1H), 6,98 (s, 2H), 6,59 - 6,48 (m, 1H), 6,34 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 5,11 (t, J = 5,4 Hz, 1H), 3,18 (q, J = 6,5 Hz, 2H), 2,38 (s, 3H), 2,18 (s, 6H), 1,63 (p, J = 7,0 Hz, 2H), 1,59-1,66 (m, 6H), 1,02 - 0,94 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159,11, 158,46, 138,50, 137,68, 136,80, 135,65, 128,24, 113,30, 103,10, 42,49, 31,75, 29,59, 26,85, 22,73, 21,14, 20,19, 14,14.



#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 11 (2 de 2)

El Procatalizador de la Invención 11 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando HfCl<sub>4</sub>. El rendimiento era 79%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7,04 - 6,94 (m, 2H), 6,71 (s, 4H), 5,88 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 5,79 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 2,72 - 2,60 (m, 4H), 2,17 (s, 6H), 1,87 (s, 12H), 1,44 (p, J = 7,2 Hz, 4H), 1,16-1,36 (m, 12H), 0,86 (t, J = 7,0 Hz, 6H), 0,47 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 170,84, 156,04, 140,79, 136,71, 136,43, 135,48, 127,79, 109,50, 101,84, 53,42, 46,95, 31,72, 30,38, 27,35, 22,82, 20,76, 19,91, 13,96.

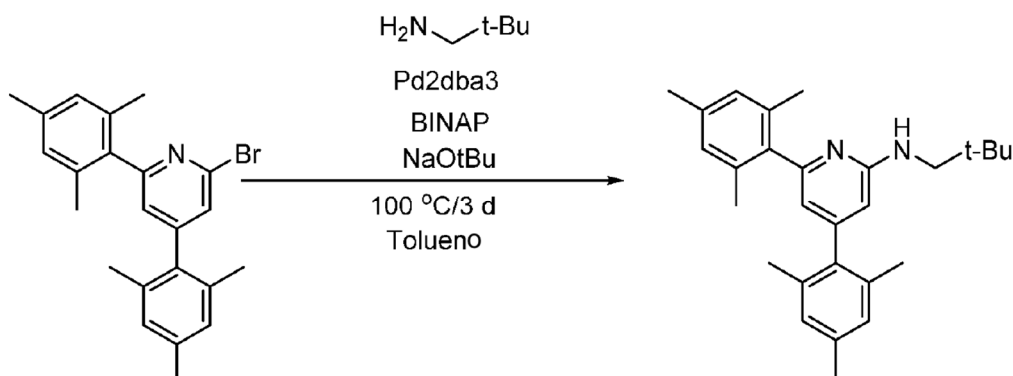
#### Síntesis del Procatalizador de la Invención 12:



#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 12

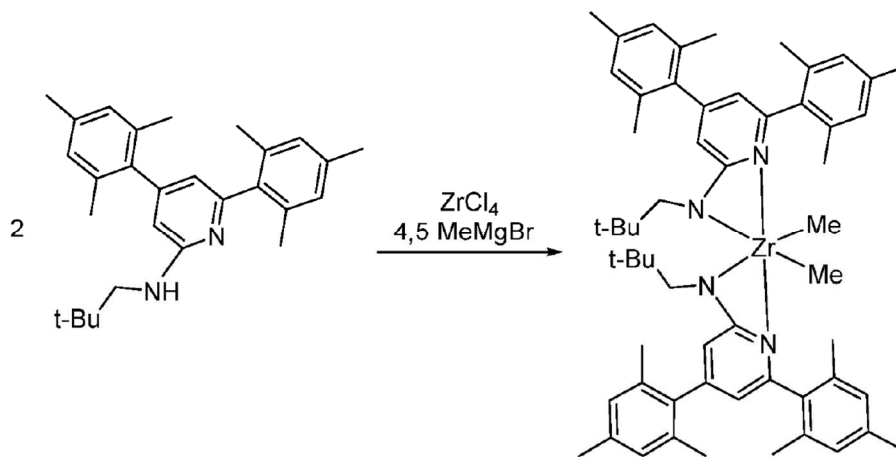
El Procatalizador de la Invención 12 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando ZrCl<sub>4</sub>. El rendimiento era 83%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 6,98 (ddd, J = 8,9, 7,2, 1,7 Hz, 2H), 6,69 (s, 4H), 5,90 - 5,76 (m, 4H), 2,81 - 2,70 (m, 4H), 2,14 (s, 6H), 1,91 (s, 12H), 1,49 (p, J = 7,6 Hz, 4H), 1,39 - 1,13 (m, 12H), 0,89 - 0,81 (m, 6H), 0,65 (d, J = 1,7 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 171,76, 156,21, 140,98, 136,74, 136,38, 135,43, 127,82, 109,73, 101,16, 47,79, 47,59, 31,77, 30,22, 27,37, 22,80, 20,75, 19,81, 13,95.

Síntesis del Procatalizador de la Invención 13:



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 13 (1 de 2)

5 Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un vial de 20 ml se cargó con 2,4-dimesitil-6-bromo-piridina (0,500 g, 1,27 mmol), NaOtBu (0,270 g, 2,81 mmol), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0,058 g, 0,06 mmol), BINAP (0,039 g, 0,06 mmol), neopentilamina (0,188 g, 2,16 mmol) y tolueno (8 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta 100°C durante 3 h y a  
 10 continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadió gel de sílice y todas las materias volátiles se retiraron. El sólido se purificó mediante cromatografía en columna (hexanos:EtOAc 85:15). El rendimiento era 0,415 g, o 82%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,03 (s, 2H), 7,00 (s, 2H), 6,39 (d, J = 1,2 Hz, 1H), 6,27 (d, J = 1,1 Hz, 1H), 4,95 (t, J = 6,2 Hz, 1H), 3,14 (d, J = 6,2 Hz, 2H), 2,42 (s, 3H), 2,40 (s, 3H), 2,25 (s, 6H), 2,22 (s, 6H), 1,09 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159,88, 158,71, 151,28, 138,42, 137,83, 136,88, 136,86, 135,55, 135,14, 128,29, 128,21, 114,63, 103,60, 54,35, 32,33, 27,62, 21,17, 21,12, 20,50, 20,19.

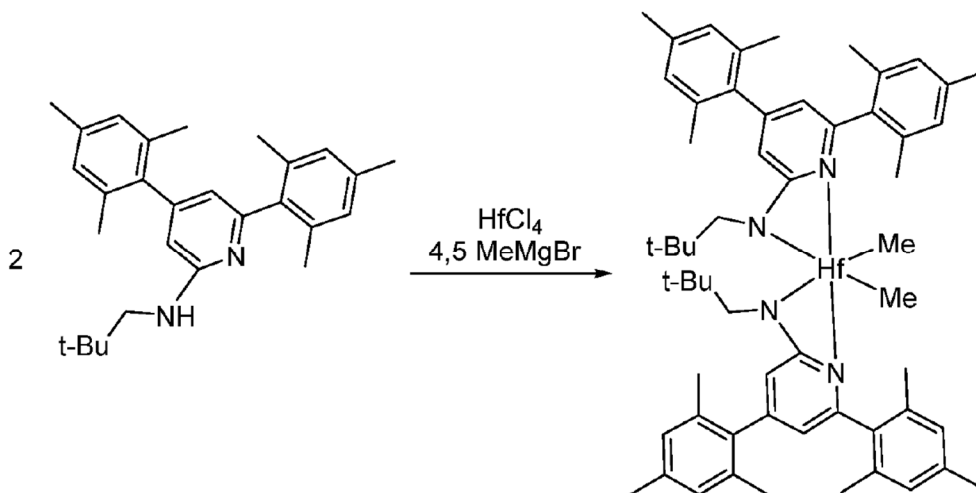


15 Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 13 (2 de 2)

El Procatalizador de la Invención 13 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando ZrCl<sub>4</sub>. El rendimiento era 79%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 6,79 (s, 4H), 6,69 (s, 4H), 5,99 (d, J = 1,0 Hz, 2H), 5,54 (d, J = 1,1 Hz, 2H), 2,85 - 2,49 (m, 4H), 2,15 (s, 6H), 2,14 (s, 6H), 2,12 (s, 12H), 2,07 - 2,00 (m, 12H), 0,92 (d, J = 11,4 Hz, 18H), 0,62 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 156,43, 155,00, 138,20, 137,17, 137,00, 136,72, 135,78, 134,77, 128,53, 128,14, 111,44, 103,18, 58,85, 49,51, 34,95, 34,72, 28,71, 25,61, 21,15, 21,10, 20,48, 20,30.

20

Síntesis del Procatalizador de la Invención 14:

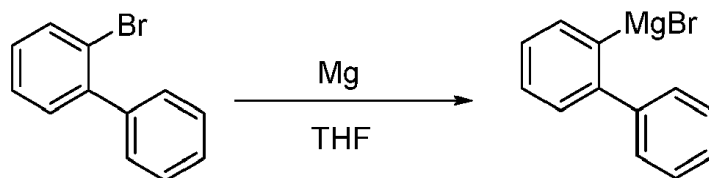


Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 14

5 El Procatalizador de la Invención 14 se preparó siguiendo el Procedimiento General para la metalación de ligandos de 2-aminopiridina usando  $\text{HfCl}_4$ . El rendimiento era 87%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,78 (d,  $J = 7,6$  Hz, 4H), 6,70 (d,  $J = 13,1$  Hz, 4H), 5,99 (s, 2H), 2,54 (d,  $J = 13,5$  Hz, 2H), 2,23 (m, 2H), 2,18 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 2,14 (s, 6H), 2,11 (d,  $J = 11,4$  Hz, 6H), 2,07 - 2,02 (m, 6H), 1,97 (s, 6H), 0,93 (s, 18H), 0,47 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  172,73, 156,01, 154,68, 138,17, 137,17, 137,06, 136,80, 136,13, 135,45, 135,25, 134,46, 128,72, 128,47, 111,23, 104,42, 58,20, 55,16, 34,49, 31,93, 28,88, 25,61, 21,12, 21,08, 20,50, 20,19.

10

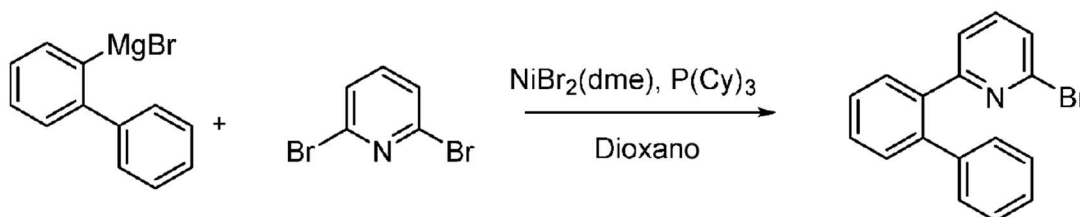
Síntesis del Procatalizador de la Invención 15:



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 15 (1 de 4)

15 Dentro de una cámara de manipulación con guantes de atmósfera inerte, un frasco de 50 ml se equipó con una barra agitadora y se cargó con THF (20 ml) y virutas de magnesio (0,5736 g, 23,5950 mmol). El frasco se puso en un congelador a  $-30^\circ\text{C}$  durante una pocas horas. Posteriormente, se añadió lentamente a la solución agitada 2-bromobifenilo (5,000 g, 21,4500 mmol) disuelto en 10 ml de THF para evitar una exoterma grande. La reacción se agitó durante la noche para producir bromuro de [1,1'-bifenil]-2-ilmagnesio. La finalización de la reacción se verificó al desactivar una parte alícuota de la solución de reacción con agua y observar la presencia de bifenilo no sustituido mediante GC/MS.

20



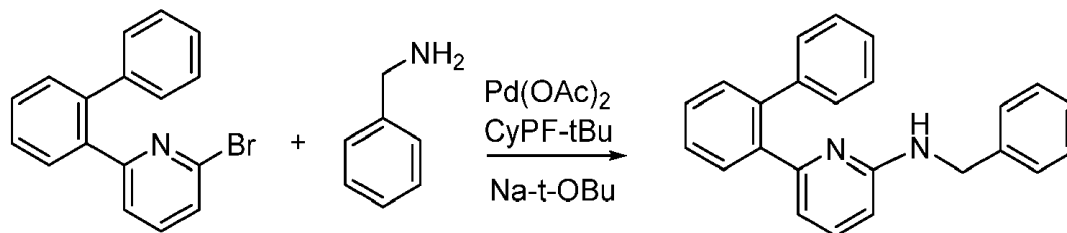
Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 15 (2 de 4)

Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un frasco de 110 ml se equipó con una barra agitadora y se cargó con 2,6-dibromopiridina (4,8260 g, 20,3722 mmol) y dioxano (30 ml). Triciclohexilfosfina (0,120 g, 0,0429 mmol)



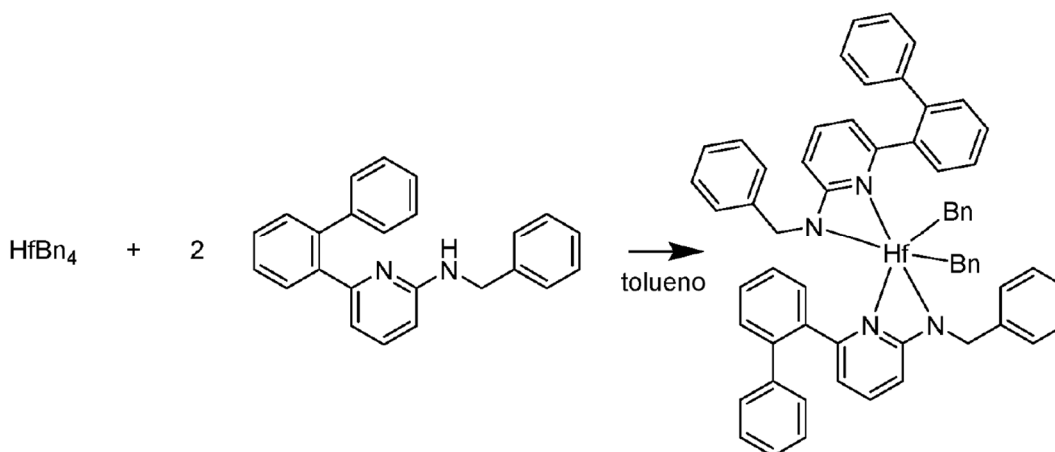
y NiBr<sub>2</sub>(dme) (0,0066 g, 0,0214 mmol) también se mezclaron con 5 ml de dioxano y se añadieron a la mezcla. Todo el reactivo de Grignard (bromuro de [1,1'-bifenil]-2-il-magnesio) se añadió desde el experimento previo a la solución en agitación. La reacción se calentó hasta 50°C y se agitó durante 72 h. La reacción se comprobó con respecto a la finalización usando GC/MS. Una vez completa, la solución se retiró de la cámara y se añadieron agua y diclorometano.

5 La solución se transfirió a un embudo separador en el que las capas orgánicas se recogían, se lavaban con cloruro sódico saturado y se secó sobre sulfato sódico. El disolvente se separó a vacío para dar un sólido que se recristalizó usando hexanos, dando 5,7495 g (86,435%) de un sólido pardo claro (2-([1,1'-bifenil]-2-il)-6-bromopiridina). La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7,74 - 7,71 (m, 1H), 7,48 - 7,43 (m, 2H), 7,43 - 7,39 (m, 2H), 7,26 - 7,24 (m, 3H), 7,19 - 7,14 (m, 3H), 6,77 (dt, *J* = 7,6, 0,7 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, Cloroformo-*d*) δ 160,48 , 141,75 , 141,23 , 140,91 , 137,68 , 130,92 , 130,77 , 130,02 , 129,93 , 129,25 , 128,43 , 128,29 , 127,99 , 127,27 , 127,19 , 125,85 , 124,48 .



#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 15 (3 de 4)

15 Dentro de una cámara de manipulación con guantes, CyPF-tBu (Josiphos) (0,076 g, 0,140 mmol) y Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,031 g, 0,140 mmol) se agitaron conjuntamente en DME (10 ml) durante 5 minutos. A continuación, se añadió 2-([1,1'-bifenil]-2-il)-6-bromopiridina (2,124 g, 6,85 mmol) a la mezcla, que se dejó agitar a lo largo de 10 minutos adicionales, tiempo durante el cual los sólidos se disolvían completamente. A continuación, se añadió una solución de bencilamina (0,807 g, 7,53 mmol) en DME (5 ml). Finalmente, se añadió Na-*t*-OBu sólido (0,921 g, 9,59 mmol) como un sólido y la mezcla se calentó hasta 80°C durante la noche. La mezcla de reacción se vertió en agua desionizada (75 ml) y se extrajo con EtOAc (3x50 ml). Se añadió gel de sílice a las capas orgánicas combinadas y las materias volátiles se retiraron, dando como resultado que la mezcla de reacción se adsorbiera sobre gel de sílice que servía como una carga sólida para cromatografía en columna usando un aparato cromatográfico ISCO automático. La purificación en columna inicial se intentó usando un gradiente de hexano/acetato de etilo que después de varios volúmenes de columna no parecía eluir eficazmente el producto. A continuación, el disolvente se cambió por CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro, lo que daba como resultado la elución rápida del producto deseado (6-([1,1'-bifenil]-2-il)-N-bencilpiridin-2-amina) como un residuo pegajoso amarillo claro (2,1521 g, 93,4%). La muestra se evaluó usando espectroscopía de <sup>1</sup>H NMR, cuyos resultados son como sigue: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,84 (dd, *J* = 7,6, 1,5 Hz, 1H), 7,31 - 6,97 (m, 13H), 6,79 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 6,36 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 5,72 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 4,21 (m, 1H), 4,16 (d, *J* = 5,7 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 158,11, 157,70, 142,59, 140,93, 140,54, 140,04, 136,37, 130,63, 130,51, 129,60, 128,25, 127,16, 126,73, 126,20, 114,48, 104,67, 45,65.



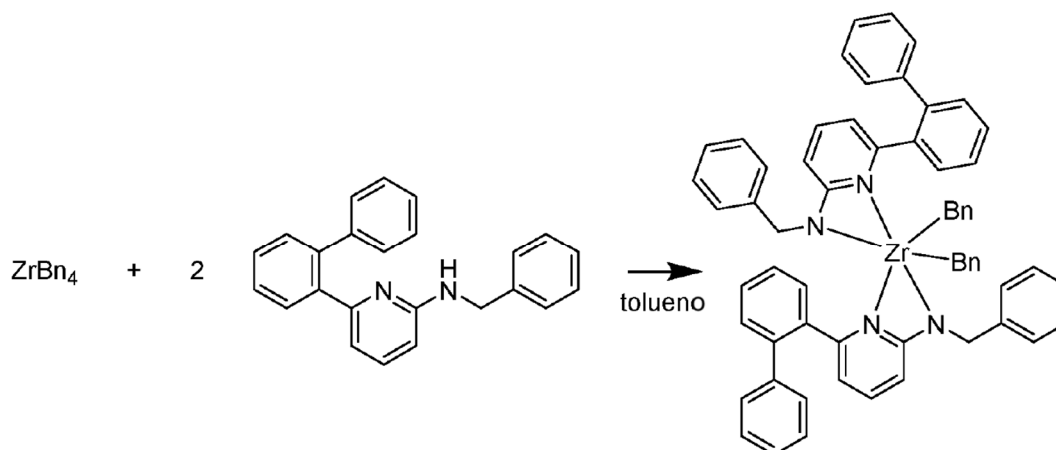
#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 15 (4 de 4)

35 Se disolvió 6-([1,1'-bifenil]-2-il)-N-bencilpiridin-2-amina (223,2 mg, 0,663 mmol) en 4 ml de tolueno. Se disolvió hafnio-tetrabencilo (179,6 mg, 0,331 mmol) en 2 ml de tolueno y se añadió a la solución de ligando en una cámara seca. La solución amarilla se volvía inmediatamente naranja más oscuro. Después de agitar durante una hora a temperatura ambiente, el disolvente se retiró mediante vacío. Se añadieron hexanos (5 ml) y tolueno (2 ml) al sólido resultante y

se agitaron. Después de la filtración, se añadieron hexanos al filtrado y la solución se puso en un congelador a  $-25^{\circ}\text{C}$  durante 72 horas. Un sólido cristalino amarillo (71,8 mg, 21% de rendimiento) se recogió mediante filtración y se secó bajo vacío. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ )  $\delta$  7,30-6,81 (m, 38H), 6,56 (dd,  $J = 8,5, 7,4$  Hz, 2H), 5,93 (d,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 4,27 (an, 2H), 3,68 (an, 2H), 5,66 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 2,17 (s, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ )  $\delta$  170,37, 155,57, 147,89, 140,91, 140,76, 140,52, 140,21, 137,54, 130,49, 130,47, 129,51, 128,10, 128,02, 127,19, 126,99, 126,65, 126,20, 120,82, 113,83, 104,23, 82,41, 51,24.

5

Síntesis del Procatalizador de la Invención 16:



10

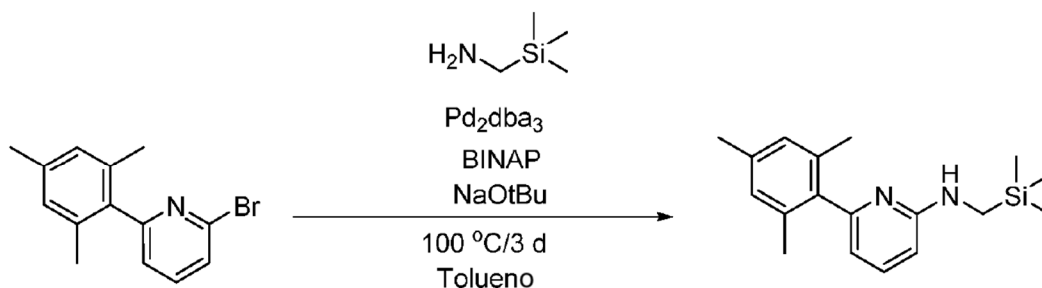
Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 16

Se disolvió 6-([1,1'-bifenil]-2-il)-N-bencilpiridin-2-amina (217,8 mg, 0,647 mmol) en 3 ml de tolueno. Se disolvió circonio-tetrabencilo (141,0 mg, 0,309 mmol) en 3 ml de tolueno y se añadió a la solución de ligando en una cámara seca. La solución naranja claro se volvía inmediatamente naranja más oscuro. Después de agitar durante una hora a temperatura ambiente, el disolvente se retiró a vacío. Se añadieron hexanos (5 ml) y tolueno (2 ml) al sólido resultante y se agitaron. Después de la filtración, se añadieron hexanos al filtrado y la solución se puso en un congelador a  $-25^{\circ}\text{C}$  durante 72 horas. Un sólido cristalino naranja (50,0 mg, 17% de rendimiento) se recogió mediante filtración y se secó bajo vacío. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ )  $\delta$  7,30 - 7,17 (m, 6H), 7,15-6,80 (m, 32H), 6,54 (dd,  $J = 8,5, 7,5$  Hz, 2H), 5,88 (dd,  $J = 7,5, 0,8$  Hz, 2H), 5,65 (dd,  $J = 8,6, 0,9$  Hz, 2H), 4,03 (an, 4H), 2,41 (an, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ )  $\delta$  170,88, 155,50, 146,39, 141,10, 140,74, 140,45, 140,05, 130,59, 130,41, 129,50, 126,16, 121,08, 114,09, 103,27, 78,11, 51,40.

15

20

Síntesis del Procatalizador de la Invención 17:



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 17 (1 de 2)

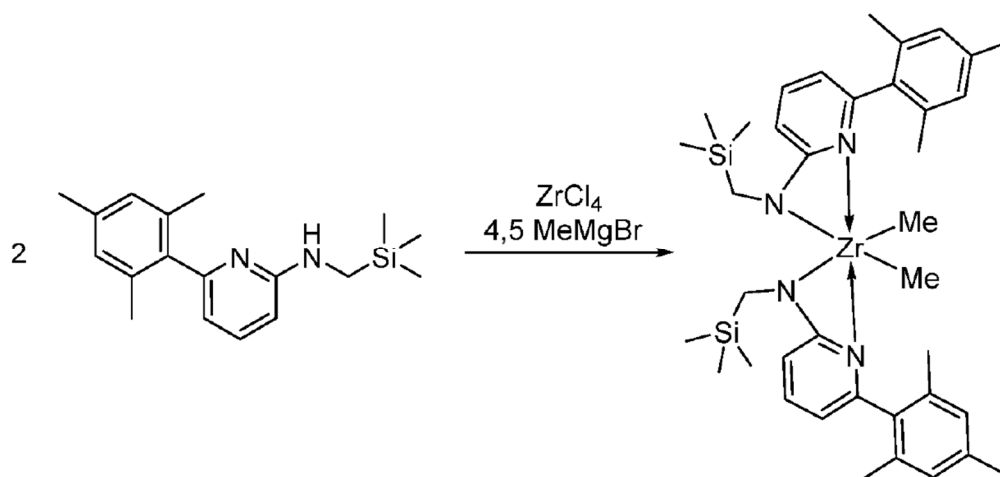
Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un frasco de 100 ml se cargó con la 2-mesitil-6-bromopiridina (4,00 g, 14,5 mmol), NaOtBu (4,18 g, 43,5 mmol), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0,133 g, 0,14 mmol), rac-BINAP (0,180 g, 0,30 mmol), trimetilsililmetilamina (1,65 g, 15,9 mmol) y tolueno (40 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta  $100^{\circ}\text{C}$  durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadieron EtOAc y agua y la capa orgánica

25

se recogió y todas las materias volátiles se retiraron. El producto pardo en bruto se purificó mediante cromatografía en columna para dar el producto puro (hexanos:EtOAc 90:10).

El rendimiento era 2,2 g, o 51%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,47 (dd,  $J = 8,3, 7,2$  Hz, 1H), 6,90 (s, 2H), 6,46 (dd,  $J = 7,2, 0,8$  Hz, 1H), 6,33 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H), 4,64 (s, 1H), 3,10 (d,  $J = 5,9$  Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,09 (s, 6H), 1,66 (hept,  $J = 7,0$  Hz, 1H), 0,91 (s, 6H), 0,89 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,34, 158,37, 138,28, 137,69, 136,87, 135,58, 128,16, 113,21, 102,96, 51,42, 36,64, 33,67, 22,42, 21,06, 20,07, 17,43.

5



#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 17 (2 de 2)

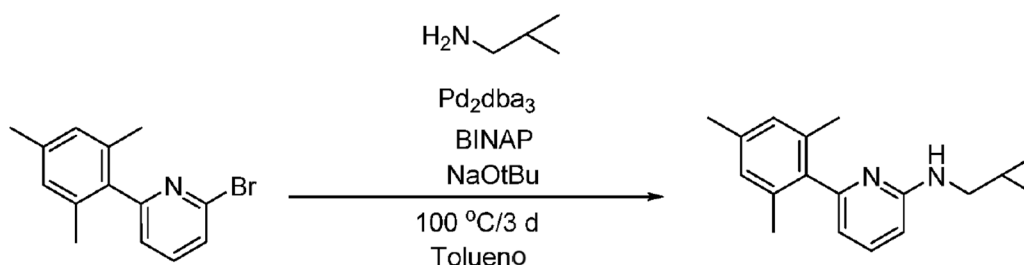
10 Dentro de la cámara de manipulación con guantes, un vial se cargó con  $\text{ZrCl}_4$  (0,033 g, 0,14 mmol) y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml). La solución se enfrió hasta  $-30^\circ\text{C}$  y a continuación se añadió  $\text{MeMgBr}$  (0,21 ml, 0,64 mmol). La solución se dejó agitar durante 2 min. y a continuación se añadió una suspensión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fría (5 ml) de 6-mesitil-N-((trimetilsilil)metil)piridin-2-amina (0,085 g, 0,28 mmol). La solución cambiaba rápidamente a un color amarillo y se dejó agitar a temperatura ambiente durante 2 h. Todas las materias volátiles se retiraron y el residuo se recogió en hexanos y se filtró a través de una frita desechable. Todas las materias volátiles se retiraron y el residuo se recogió en hexanos y a continuación se filtró a través de un filtro de jeringa de 0,45 micras. Todas las materias volátiles se retiraron y el producto en bruto se usó sin purificación adicional.

15

El rendimiento era 86 mg, o 84%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,97 - 6,90 (m, 2H), 6,72 - 6,67 (m, 4H), 5,83 - 5,67 (m, 4H), 2,37 (s, 4H), 2,14 (s, 6H), 1,90 (s, 12H), 0,64 (s, 6H), 0,09 (s, 18H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  172,06, 155,76, 140,72, 136,68, 136,35, 135,39, 127,80, 108,80, 101,52, 47,93, 38,54, 20,66, 19,79, -1,78.

20

Síntesis del Procatalizador de la Invención 18:



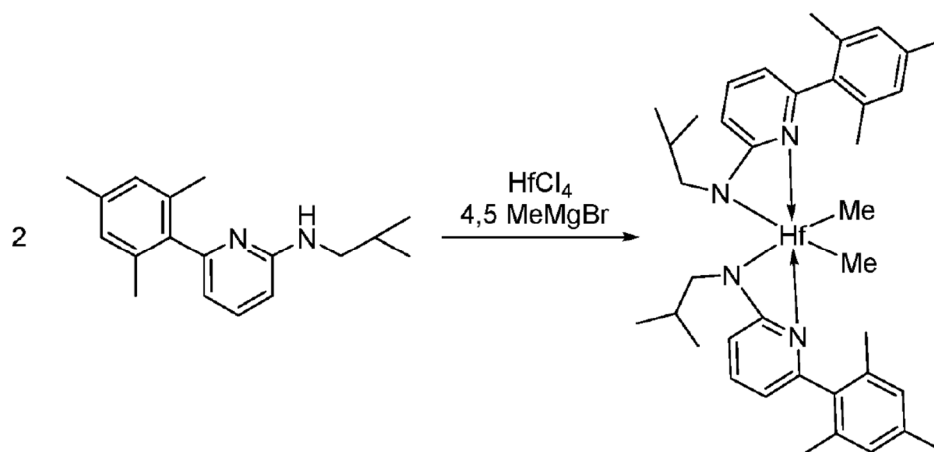
#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 18 (1 de 2)

25 Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un matraz de 500 ml se cargó con la 2-mesitil-6-bromopiridina (20,0 g, 72,4 mmol),  $\text{NaOtBu}$  (20,9 g, 217 mmol),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0,332 g, 0,36 mmol), rac-BINAP (0,451 g, 0,72 mmol), isobutilamina (10,8 ml, 109 mmol) y tolueno (200 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta  $100^\circ\text{C}$  durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadieron EtOAc y agua y la capa orgánica se recogió y todas las materias volátiles se retiraron. El producto pardo en bruto se purificó mediante cromatografía en columna para dar el producto puro (hexanos:EtOAc 90:10).

30

El rendimiento era 12,0 g, o 62%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,47 (ddd,  $J = 8,4, 7,1, 1,2$  Hz, 1H), 6,88 (s, 2H), 6,46 (dq,  $J = 7,2, 0,8$  Hz, 1H), 6,30 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1H), 4,74 (s, 1H), 3,04 (ddd,  $J = 7,0, 5,9, 1,2$  Hz, 2H), 2,28 (s, 3H), 2,03 (s, 6H), 1,88 (dpd,  $J = 13,3, 6,7, 1,3$  Hz, 1H), 0,97 (dd,  $J = 6,6, 1,2$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158,90, 137,75, 136,92, 135,57, 128,14, 113,36, 103,01, 50,27, 28,33, 21,03, 20,37, 20,04.

5



#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 18 (2 de 2)

Dentro de la cámara de manipulación con guantes, un frasco de 200 ml se cargó con  $\text{HfCl}_4$  (8,12 g, 25,3 mmol) y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (75 ml). La solución se enfrió hasta  $-30^\circ\text{C}$  y a continuación se añadió  $\text{MeMgBr}$  (38 ml, 114 mmol). La solución se dejó agitar durante 2 min y a continuación se añadió una suspensión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fría (50 ml) de N-isobutil-6-mesitilpiridin-2-amina (13,6 g, 50,7 mmol). La solución cambiaba rápidamente hasta un color amarillo y se dejó agitar a temperatura ambiente durante 2 h. Todas las materias volátiles se retiraron y el residuo se recogió en hexanos y se filtró a través de una frita desechable. Todas las materias volátiles se retiraron y el residuo se recogió en hexanos de nuevo y a continuación se filtró a través de un filtro de jeringa de 0,45 micras. Todas las materias volátiles se retiraron y el producto en bruto se usó sin purificación adicional.

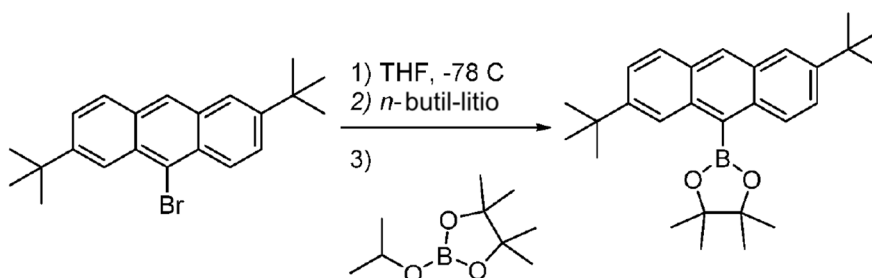
10

15

El rendimiento era 17,5 g, o 93%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1\text{H}$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,96 (dd,  $J = 8,7, 7,2$  Hz, 2H), 6,70 (s, 4H), 5,88 (dd,  $J = 7,2, 0,8$  Hz, 2H), 5,75 (dd,  $J = 8,7, 0,8$  Hz, 2H), 2,40 (d,  $J = 7,1$  Hz, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,86 (s, 12H), 1,74 (dq,  $J = 13,6, 6,9$  Hz, 2H), 0,93 (h,  $J = 6,6$  Hz, 12H), 0,50 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  171,26, 155,90, 140,68, 136,79, 136,40, 135,46, 109,42, 102,34, 54,83, 53,74, 28,45, 20,65, 20,59, 19,93.

20

#### Síntesis del Procatalizador de la Invención 19:



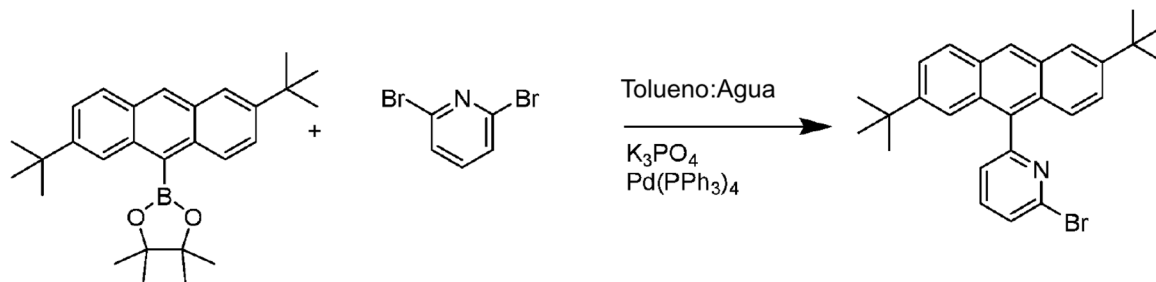
#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 19 (1 de 4)

Se sintetizó 9-bromo-2,6-di-*tert*-butilantraceno mediante la preparación según Lee, J-F et al.; Tetrahedron, 2011, 67, 1696. Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un matraz de 250 ml se cargó con 9-bromo-2,6-di-*tert*-butilantraceno (3,58 g, 9,69 mmol), una barra agitadora de Teflon y THF anhidro (100 ml). El matraz de reacción se retiró de la cámara de manipulación con guantes, se transfirió a una campana extractora y se enfrió hasta  $-78^\circ\text{C}$  a través de un baño de hielo seco y acetona con una entrada para  $\text{N}_2$  unida al mismo. La solución se agitó durante 30 minutos y se añadió lentamente *n*-butil-litio (6,66 ml, 10,66 mmol) a lo largo de un periodo de 20 minutos. La reacción se dejó agitar durante 6 horas a  $-78^\circ\text{C}$ . Después de 6 horas, se añadió 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (2,57 ml, 12,60 mmol) y se dejó agitar durante la noche. Al día siguiente, la reacción se vertió en 100

25

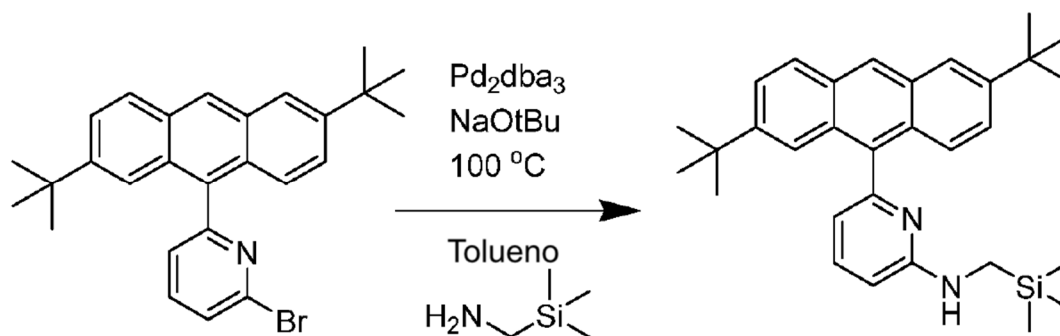
30

ml de agua y se extrajo con 100 ml de cloruro de metileno. La fase acuosa se reextrajo con 100 ml de cloruro de metileno, las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre  $Mg_2SO_4$  y las materias volátiles se retiraron. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna para dar el producto puro (hexanos:EtOAc 95:5). El rendimiento era 2,34 g, o 58%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1H$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,43 - 8,31 (m, 3H), 7,93 - 7,87 (m, 1H), 7,84 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 7,58 (ddd,  $J = 9,3, 2,1, 0,8$  Hz, 1H), 7,54 - 7,49 (m, 1H), 1,58 (d,  $J = 0,9$  Hz, 12H), 1,44 (dd,  $J = 5,6, 0,9$  Hz, 17H).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,43 - 8,31 (m, 3H), 7,93 - 7,87 (m, 1H), 7,84 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 7,58 (ddd,  $J = 9,3, 2,1, 0,8$  Hz, 1H), 7,54 - 7,49 (m, 1H), 1,58 (d,  $J = 0,9$  Hz, 12H), 1,44 (dd,  $J = 5,6, 0,9$  Hz, 17H).



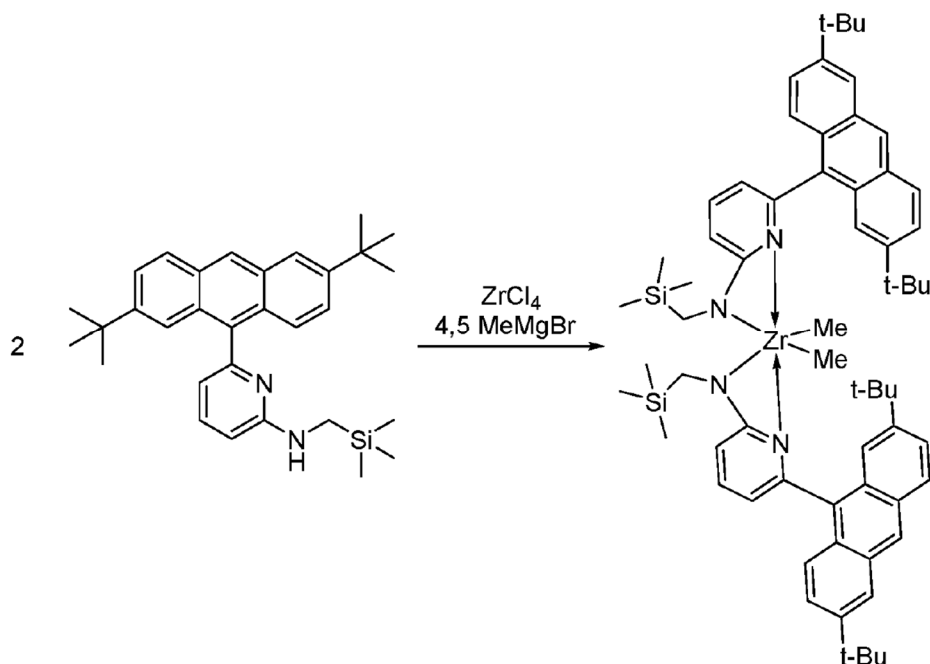
#### 10 Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 19 (2 de 4)

Un matraz de fondo redondo de 250 ml se cargó con 2-(2,6-di-terc-butilantracen-9-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (2,80 g, 6,82 mmol), fosfato potásico (4,34 g, 20,46 mmol), tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) (0,39 g, 0,34 mmol), dibromopiridina (2,42 g, 10,23 mmol), tolueno (100 ml) y 0,15 ml de agua. La mezcla de reacción se calentó hasta  $100^\circ C$  durante 4 días. Después de 4 días, la mezcla de reacción se enfrió. Se añadieron EtOAc y agua y la capa orgánica se recogió y todas las materias volátiles se retiraron. El producto pardo en bruto se purificó mediante cromatografía en columna para dar el producto puro (hexanos:EtOAc 98:2). El rendimiento era 2,5 g, o 82%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1H$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,10 (s, 1H), 7,62 (dt,  $J = 8,9, 0,6$  Hz, 1H), 7,59 - 7,54 (m, 1H), 7,42 (ddd,  $J = 8,0, 7,4, 0,6$  Hz, 1H), 7,30 (dt,  $J = 8,0, 0,8$  Hz, 1H), 7,25 - 7,18 (m, 2H), 7,18 - 7,12 (m, 3H), 1,10 (d,  $J = 0,7$  Hz, 9H), 0,98 (d,  $J = 0,7$  Hz, 9H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  159,75, 148,00, 147,07, 142,09, 138,35, 132,37, 131,13, 130,09, 129,57, 128,66, 128,06, 127,34, 126,59, 125,86, 125,67, 125,22, 124,60, 122,62, 119,62, 35,08, 34,80, 30,90, 30,76.



#### Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 19 (3 de 4)

Dentro de una cámara de manipulación con guantes, un frasco de 200 ml se cargó con la 2-bromo-6-(2,6-di-terc-butilantracen-9-il)piridina (2,84 g, 6,82 mmol),  $NaOtBu$  (1,18 g, 0,32 mmol),  $Pd_2dba_3$  (0,29 g, 0,32 mmol), rac-BINAP (0,39 g, 0,64 mmol), trimetilsililmetilamina (1,27 ml, 9,54 mmol) y tolueno (75 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta  $100^\circ C$  durante 3 h y a continuación se retiró de la cámara de manipulación con guantes. Se añadieron EtOAc y agua y la capa orgánica se recogió y todas las materias volátiles se retiraron. El producto pardo en bruto se purificó mediante cromatografía en columna para dar el producto puro (hexanos:EtOAc 95:5). El rendimiento era 2,5 g, o 86%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1H$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,38 (s, 1H), 7,97 - 7,90 (m, 1H), 7,87 (t,  $J = 1,6$  Hz, 1H), 7,74 - 7,62 (m, 3H), 7,51 (dt,  $J = 8,9, 1,6$  Hz, 1H), 7,45 (dt,  $J = 9,3, 1,7$  Hz, 1H), 6,80 (dd,  $J = 7,2, 0,8$  Hz, 1H), 6,61 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1H), 4,65 (s, 1H), 2,87 - 2,49 (m, 2H), 1,37 (dd,  $J = 42,5, 1,6$  Hz, 16H), 0,14 (d,  $J = 1,4$  Hz, 7H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $cdcl_3$ )  $\delta$  160,81, 156,78, 147,14, 146,77, 137,69, 135,02, 131,31, 130,30, 129,49, 128,64, 127,84, 126,16, 126,05, 124,93, 124,38, 122,38, 120,50, 115,83, 102,98, 35,01, 34,76, 32,57, 30,93, 30,83, -2,61.



Reacción de Síntesis del Procatalizador de la Invención 19 (4 de 4)

5 Dentro de la cámara de manipulación con guantes, un vial de 20 ml se cargó con  $ZrCl_4$  (0,016 g, 0,07 mmol) y  $CH_2Cl_2$  (5 ml). La solución se enfrió hasta  $-30^\circ C$  y a continuación se añadió  $MeMgBr$  (0,10 ml, 0,31 mmol). La solución se dejó agitar durante 2 min. y a continuación se añadió una suspensión en  $CH_2Cl_2$  fría (5 ml) de 6-(2,6-di-terc-butilantracén-9-il)-N-((trimetilsilil)metil)piridin-2-amina (0,064 g, 0,14 mmol). La solución cambiaba rápidamente a un color amarillo y se dejó agitar a temperatura ambiente durante 2 h. Todas las materias volátiles se retiraron y el residuo se recogió en hexanos y se filtró a través de una frita desechable. Todas las materias volátiles se retiraron y el residuo se recogió en hexanos de nuevo y a continuación se filtró a través de un filtro de jeringa de 0,45 micras. Todas las materias volátiles se retiraron y el producto en bruto se usó sin purificación adicional.

15 El rendimiento era 0,064 g, o 89%. La muestra se evaluó usando espectroscopía de  $^1H$  NMR, cuyos resultados son como sigue:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  8,23 (d,  $J = 11,8$  Hz, 2H), 7,96 - 7,79 (m, 5H), 7,74 (s, 1H), 7,67 - 7,60 (m, 2H), 7,37 (dddd,  $J = 18,7, 12,6, 9,1, 2,0$  Hz, 4H), 6,89 (dd,  $J = 8,7, 7,1$  Hz, 1H), 6,81 (s, 1H), 6,12 (dd,  $J = 7,1, 0,8$  Hz, 1H), 6,07 (d,  $J = 7,1$  Hz, 1H), 5,27 (dd,  $J = 8,8, 0,8$  Hz, 2H), 1,40 (s, 8H), 1,38 (s, 10H), 1,27 (s, 7H), 1,25 (s, 11H), 0,17 (s, 3H), -0,06 (s, 10H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  171,51, 153,66, 147,15, 147,08, 146,49, 139,83, 139,62, 133,25, 132,98, 131,50, 131,30, 130,50, 130,30, 130,05, 129,86, 128,66, 128,44, 126,60, 126,31, 126,25, 126,03, 125,55, 124,96, 124,91, 124,61, 122,44, 122,07, 120,94, 120,49, 110,66, 102,19, 49,01, 34,76, 34,56, 30,84, 30,74, 30,59, 30,28, -1,93, -1,97.

## Ejemplos de polimerización

20 *Procedimiento de polimerización en reactor discontinuo*

Las polimerizaciones en reactor discontinuo se efectúan en un reactor discontinuo de PARR<sup>TM</sup> de 2 l (disponible comercialmente de Parr Instrument Company, Moline, IL). El reactor se calienta mediante una manta calentadora eléctrica y se enfría mediante una bobina de refrigeración de serpentín interna que contiene agua de refrigeración. Tanto el reactor y como el sistema de calentamiento/refrigeración están controlados y verificados por un ordenador de procesamiento CAMILE TG<sup>TM</sup> (disponible comercialmente de Dow Chemical, Midland, MI). El fondo del reactor está equipado con una válvula de descarga, que vacía el contenido del reactor a un bote de descarga, que está precargado con una solución catalítica destructora (típicamente, 5 ml de una mezcla de IRGAFOS®/IRGANOX®/tolueno) (disponible comercialmente de BASF, Ludwigshafen, Alemania). El bote de descarga se ventila a un depósito vaciador de 113 l (30 galones), con el bote y el depósito purgados con nitrógeno. Todos los disolventes usados para la polimerización o el tratamiento catalítico se hacen pasar a través de columnas de purificación de disolvente para retirar cualesquiera impurezas que puedan afectar a la polimerización. El 1-octeno e ISOPAR-E<sup>TM</sup> se hicieron pasar a través de 2 columnas, conteniendo la primera alúmina A2, conteniendo la segunda Q5. (ISOPAR-E<sup>TM</sup> es un fluido isoparafínico, que contiene típicamente menos de 1 parte por millón (ppm) de benceno y menos de 1 ppm de azufre, que está disponible comercialmente de ExxonMobil Chemical Company, Irving, TX.) El etileno se hizo pasar a través de 2 columnas, conteniendo la primera alúmina A204 y tamices moleculares de 4 Å, conteniendo la segunda reaccionante Q5. El  $N_2$ , usado para las transferencias, se hizo pasar a través de una sola columna que contiene alúmina A204, tamices moleculares de 4 Å y Q5.

El reactor se carga en primer lugar a partir del depósito de inyección que puede contener disolvente ISOPAR-E™ y/o 1-octeno, dependiendo de la carga de reactor deseada. El depósito de inyección se llena hasta los puntos de carga fijados mediante el uso de una balanza de laboratorio en la que está montada el depósito de inyección. Después de la adición de alimentación de líquido, el reactor se calienta hasta el punto de temperatura de polimerización fijado. Si se usa etileno, se añade al reactor cuando está a la temperatura de reacción para mantener el punto de presión de reacción fijado. Las cantidades de adición de etileno se verifican mediante un caudalímetro de micromovimientos.

El catalizador y los activadores se mezclan con la cantidad apropiada de tolueno purificado para alcanzar una solución de molaridad deseada. El catalizador y los activadores se manejan en una cámara de manipulación con guantes inerte, se extraen en una jeringa y se transfieren a presión al depósito de inyección de catalizador. Esto es seguido por 3 enjuagues de tolueno, 5 ml cada uno. Inmediatamente después de la adición de catalizador, comienza el temporizador de la prueba. Si se usa etileno, se añade a continuación mediante el CAMILE™ para mantener el punto de presión de reacción fijado en el reactor. Estas polimerizaciones se efectúan durante 10 min., a continuación el agitador se detiene y la válvula de descarga inferior se abre para vaciar el contenido del reactor al bote de descarga. El contenido del bote de descarga se vierte en bandejas situadas en una campana de laboratorio en la que el disolvente se evapora durante la noche. Las bandejas que contienen el polímero restante se transfieren a continuación a un horno de vacío, en el que se calientan a 140°C bajo vacío para retirar cualquier disolvente remanente. Después de que las bandejas se enfrían hasta temperatura ambiente, los polímeros se pesan para rendimiento/eficacias y se someten a una prueba para polímeros.

Se prepararon ejemplos de polímeros siguiendo el procedimiento en reactor discontinuo usando las siguientes condiciones: 120°C: etileno a 1,93 MPa (280 psig), 300 g de 1-octeno, 609 g de ISOPAR-E™, 10 micromoles (μmol) de MMAO-3A, 1,2 eq. de tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(seboalquil hidrogenado)metilamonio para catalizador. Condiciones a 150°C: etileno a 2,28 MPa (331 psig), 300 g de 1-octeno, 546 g de ISOPAR E, 10 μmol de MMAO-3A, 1,2 eq. de tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(seboalquil hidrogenado)metilamonio para catalizador. Condiciones a 190°C: etileno a 2,76 MPa (400 psig), 300 g de 1-octeno, 520 g de ISOPAR E, 10 μmol de MMAO-3A, 1,2 eq. de tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(seboalquil hidrogenado)metilamonio para catalizador. Todas las reacciones se efectuaron durante 10 minutos. Todas las polimerizaciones se realizaron con tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(seboalquil hidrogenado)metilamonio como el activador y MMAO como el eliminador.

#### Métodos de prueba

Los métodos de prueba incluyen los siguientes:

#### Eficacia catalítica (Eficacia)

La eficacia catalítica se calcula al dividir el número de gramos del copolímero poliolefínico preparado por el número total de gramos de metal M de ingrediente (a) empleado (es decir, metal M del al menos un complejo de metal-ligando de Fórmula (I)) (es decir, eficacia catalítica = g de copolímero poliolefínico preparado/g de metal M del complejo o los complejos de metal-ligando de Fórmula (I) empleados).

#### Análisis por *SymRAD HT-GPC*

Los datos del peso molecular se determinaron mediante análisis en un cromatógrafo de penetración en gel a alta temperatura con dilución asistido robóticamente construido por Symyx/Dow (Sym-RAD-GPC) híbrido. Las muestras de polímero se disolvieron al calentar durante 120 minutos a 160°C en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a una concentración de 10 mg/ml estabilizado mediante 300 ppm de hidroxiltolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). A continuación, cada muestra se diluyó hasta 1 mg/ml inmediatamente antes de la inyección de una parte alícuota de 250 μl de la muestra. El GPC se equipó con dos columnas PLgel 10 μm MIXED-B™ de Polymer Labs (300 x 10 mm) a un caudal de 2,0 ml/minuto a 160°C. La detección de la muestra se realizó usando un detector PolyChar IR4 en modo de concentración. Se utilizó una calibración convencional de patrones de poliestireno (PS) estrechos con unidades aparentes ajustadas a homopolietileno (PE) usando los coeficientes de Mark-Houwink conocidos para PS y PE en TCB a esta temperatura.

#### Análisis por calorimetría diferencial de barrido

La temperatura de fusión (T<sub>m</sub>), la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), la temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y el calor de fusión se pueden medir mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC Q2000, TA Instruments, Inc.) usando un perfil de temperatura de calor-frío-calor. Muestras de DSC de 3-6 mg de polímero en platillos abiertos se calentaron en primer lugar desde temperatura ambiente hasta el punto fijado a 10°C por min. Las trazas se analizan individualmente usando el software TA Universal Analysis o el software TA Instruments TRIOS™.

#### Análisis de IR con incorporación de 1-octeno

Un análisis por HT-GPC precedía al análisis por IR ya que las soluciones de GPC diluidas se usaron para las deposiciones de IR. Se utilizó una pastilla de silicio HT de 56 pocillos para la deposición y el análisis de la incorporación de 1-octeno de las muestras. Las muestras se calentaron hasta 160°C durante 210 minutos, a continuación se depositaron mientras se estaban calentando usando una estación de deposición Tecan MiniPrep 75. El 1,2,4-

triclorobenceno se evaporó de los pocillos depositados de la pastilla a 160°C bajo purga de nitrógeno y el análisis de 1-octeno se realizó sobre la pastilla de silicio HT usando un FT-IR NEXUS 670™. La incorporación de octeno se determina basándose en la integración de las frecuencias de elongación de CH<sub>3</sub> frente a CH<sub>2</sub>. Esta medida se calibra con patrones de copolímero de etileno-1-octeno para los que el contenido de 1-octeno se verifica mediante análisis por NMR.

5

En las Tablas de la presente invención, los Procatalizadores de la Invención se mencionan por su número mientras que los Procatalizadores Comparativos se mencionan por su número precedido por "C". Los ejemplos de polímeros preparados usando Procatalizadores de la Invención están precedidos por "P" mientras que los ejemplos de polímeros preparados usando Procatalizadores Comparativos están precedidos por "CP".

10 Tabla 1: Datos de Polimerización en Reactor Discontinuo a 120°C

Ejemplo de Polímero N°	Procatalizador N°	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI	Eficacia (g Pol./g Metal)	% en Moles de Octeno	Temp. Reacción (°C)
CP1	C1	656.000	4,44	249.000	0,7	120
P1	1	586.000	28,8	605.000	N.D.	120
P2	2	550.000	12,3	326.000	1,8	120
P3	4	167.000	6,1	22.000	4,0	120
P4	5	1.262.000	3,6	76.000	1,5	120
P5	6	654.000	3,3	364.000	2,4	120
P6	7	1.741.000	3,9	293.000	1,6	120
P7	8	943.000	7,1	762.000	4,8	120
P8	9	873.000	32,3	614.000	0,7	120
P9	10	1.356.000	3,0	258.000	0,7	120
P10	11	1.667.000	2,9	291.000	1,5	120
P11	12	719.000	7,1	376.000	1,7	120
P12	15	840.000	4,4	19.000	3,8	120
P13	16	353.000	3,9	12.000	1,3	120

Tabla 2: Datos de Polimerización en Reactor Discontinuo a 150°C

Ejemplo de Polímero N°	Procatalizador N°	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI	Eficacia (g Pol./g Metal)	% en Moles de Octeno	Temp. Reacción (°C)
CP2	C1	277.000	3,59	86.000	0,7	150
P14	1	523.000	12,7	337.000	N.D.	150
P15	2	525.000	4,2	212.000	2,1	150
P16	4	72.000	6,5	10.000	4,7	150
P17	5	1.132.000	3,0	101.000	2,8	150
P18	6	460.000	2,7	83.000	1,8	150



ES 2 775 787 T3

Ejemplo de Polímero N°	Procatalizador N°	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI	Eficacia (g Pol./g Metal)	% en Moles de Octeno	Temp. Reacción (°C)
P19	7	840.000	2,3	263.000	1,5	150
P20	8	626.000	4,2	460.000	1,4	150
P21	9	704.000	3,7	522,804	0,9	150
P22	10	591.000	4,2	576.000	1,5	150
P23	11	942.000	3,0	187.000	2,5	150
P24	12	531.000	5,6	209.000	2,4	150
P25	13	640.000	4,1	166.000	0,7	150
P26	14	390.000	3,5	512.000	1,0	150
P27	15	527.000	10,5	38.000	1,0	150
P28	16	541.000	5,2	15.000	1,4	150
P29	17	1.197.000	2,7	1,798.000	2,2	150
P30	18	509.000	3,4	129.000	0,8	150
P31	19	619.000	13,4	702.000	5,5	150

Tabla 3: Datos de Polimerización en Reactor Discontinuo a 190°C

Ejemplo de Polímero N°	Procatalizador N°	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI	Eficacia (g Pol./g Metal)	% en Moles de Octeno	Temp. Reacción (°C)
P32	2	263.000	15,6	76.000	2,5	190
P33	5	660.000	3,6	39.000	1,8	190
P34	6	274.000	9,0	24.000	2,0	190
P35	7	159.000	3,3	120.000	1,6	190
P36	8	269.000	4,3	107.000	1,5	190
P37	9	591.000	3,9	210.000	1,0	190
P38	10	396.000	7,6	202.000	0,7	190
P39	11	198.000	3,8	89.000	2,5	190
P40	12	270.000	4,7	82.000	2,4	190
P41	15	166.000	5,2	8.000	1,9	190
P42	17	952.000	5,0	285.000	0,8	190
P43	19	1.390.000	4,7	1,118.000	0,7	190

Se determinaron las capacidades de transferencia de cadena del Procatalizador de la Invención 3 y el Procatalizador Comparativo 2. La transferencia de cadena a un agente de intercambio de cadena potencial es necesaria para que un catalizador participe un procedimiento de polimerización con intercambio de cadena. Una capacidad de intercambio de cadena de un catalizador se evalúa inicialmente al efectuar una campaña en la que se varía el nivel de un agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés) para observar la reducción en el peso molecular indicativa de transferencia de cadena. El peso molecular del polímero generado por catalizadores con buen potencial de intercambio de cadena será más sensible a la adición de CTA que el peso molecular del polímero generado por catalizadores de intercambio más pobres. La ecuación de Mayo (Ecuación 1) describe cómo un agente de transferencia de cadena disminuye la longitud de cadena media en número ( $\bar{X}_n$ ) con respecto a la longitud de cadena media en número natural ( $\bar{X}_{n0}$ ) cuando no está presente agente de transferencia de cadena. La Ecuación 2 define una constante de transferencia de cadena,  $Ca$ , como la relación de las constantes de transferencia de cadena y velocidad de propagación. Al suponer que la gran mayoría de la propagación de cadena se produce a través de inserción de etileno y no incorporación de comonomero, la Ecuación 3 describe el  $M_n$  esperado de una polimerización.  $M_{n0}$  es el peso molecular natural del catalizador en ausencia de agente de intercambio de cadena y  $M_n$  es el peso molecular que se observa con agente de transferencia de cadena ( $M_n = M_{n0}$  sin agente de intercambio de cadena). La Ecuación 3 ignora la contribución del crecimiento de cadena procedente de la incorporación de comonomero, así, solo es aplicable para catalizadores de incorporación pobres.

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\bar{X}_{n0}} + \frac{k_{tr} [\text{agente de transferencia de cadena}]}{k_p [\text{monómero}]} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$Ca = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n0}} + Ca \frac{[CSA]}{[\text{etileno}]x 28} \quad \text{Ecuación 3}$$

Las polimerizaciones se efectuaron en presencia de dietilzinc para determinar las velocidades de transferencia de cadena para los Procatalizadores 7, 8, 9, 10, 11, 13 y 14.

La Tabla 4 proporciona los resultados de la polimerización con niveles variables de dietilzinc (DEZ) como un agente de transferencia de cadena en un reactor discontinuo usando las siguientes condiciones: 150°C: 12 g de etileno, 57 g de 1-octeno, 528 g de ISOPAR-E, 1,2 eq. de activador de tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(seboalquil hidrogenado)metilamonio para catalizador, 10 μmol de MMAO-3A. Condiciones a 120°C: 11 g de etileno, 56 g de 1-octeno, 555 g de ISOPAR-E, 1,2 eq. de activador de tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(seboalquil hidrogenado)metilamonio para catalizador, 10 μmol de MMAO-3A.

Tabla 4: Datos de transferencia de cadena

Procatalizador	Temp (°C)	Carga de Catalizador (μmol)	Carga de DEZ (μmol)	Rendimiento de Polímero (g)	Mw (g/mol)	PDI
1	150	1,25	0	16,5	290.000	5,9
1	150	2,0	542	14,4	19.000	1,6
1	150	4,0	2,169	11,9	6.000	1,4
2	150	1,75	0	10,4	471.000	3,5
2	150	2,25	542	11,2	35.000	3,8
2	150	2,5	2,169	7,3	5.000	3,6
7	150	0,9	0	12,0	382.000	2,3
7	150	1,0	50	12,8	126.000	1,7
7	150	1,0	200	12,1	42.000	1,5
8	150	1,0	0	4,0	402.000	3,8
8	150	1,5	50	7,5	122.000	3,0
8	150	1,75	200	7,7	43.000	2,4

9	150	0,25	0	4,2	631.000	4,0
9	150	0,4	50	8,4	468.000	6,7
9	150	0,4	200	8,2	344.000	17
10	150	0,7	0	22,1	222.000	2,5
10	150	0,9	50	27,5	132.000	2,4
10	150	0,75	200	25,5	74.000	1,8
11	150	1,25	0	12,9	402.000	2,9
11	150	1,0	50	10,9	103.000	1,8
11	150	1,25	200	11,6	38.000	1,6
14	150	0,5	0	11,6	203.000	2,8
14	150	0,7	200	18,6	55.000	1,9
13	150	0,7	0	9,1	562.000	3,8
13	150	1,0	50	11,0	278.000	4,9
13	150	1,0	200	12,0	179.000	9,6
18	150	0,25	0	9,2	637.000	4,1
18	150	0,25	50	13,7	189.000	2,1
18	150	0,30	200	12,6	49.000	1,8

5 La Tabla 5 proporciona el mejor ajuste para los valores de la constante de transferencia de cadena ( $C_a$ ) usando la ecuación de Mayo. El  $M_n$  para cada prueba se calculó usando la Ecuación 3 con los valores del ajuste de  $C_a$  y  $M_{n0}$  usando el Microsoft Excel Solver™ para minimizar las desviaciones cuadráticas entre los datos del peso molecular ajustados y experimentales para todas las pruebas con un catalizador particular.

Tabla 5: Constantes de transferencia de cadena

Procatalizador	Temp (°C)	$C_a$
7	150	0,82
8	150	1,6
9	150	0,95
10	150	0,46
11	150	1,1
13	150	1,2
14	150	0,66
18	150	1,1

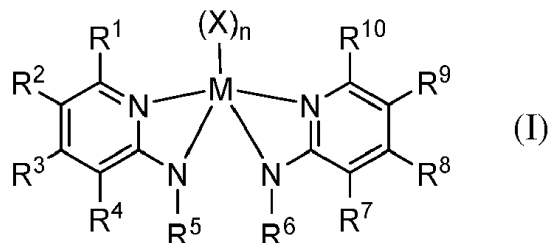
5 Debe ser evidente para los expertos en la especialidad que se pueden realizar diversas modificaciones y variaciones en las realizaciones descritas en la presente memoria sin apartarse del alcance de la materia reivindicada. Así, se pretende que la memoria descriptiva cubra las modificaciones y variaciones de las diversas realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva con la condición de que estas modificaciones y variaciones entren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

Según se usa en todas partes, las formas singulares "un" "uno(a)" y "el/la" incluyen las referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a "un" componente incluye aspectos que tienen dos o más de estos componentes, a menos que el contexto indique claramente otra cosa.

10 Habiendo descrito la materia de la presente divulgación con detalle y mediante referencia a sus realizaciones específicas, se apunta que no se debe considerar que los diversos detalles divulgados en la presente impliquen que estos detalles se refieran a elementos que sean componentes esenciales de las diversas realizaciones descritas en la presente, incluso en casos en los que se ilustra un elemento particular en cada uno de los dibujos que acompañan a la presente descripción. Además, debe ser evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la presente divulgación, incluyendo las realizaciones definidas en las reivindicaciones adjuntas. Más  
15 específicamente, aunque algunos aspectos de la presente divulgación se identifiquen como particularmente ventajosos, se contempla que la presente divulgación no está limitada necesariamente a estos aspectos.

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalítico para polimerización de olefinas que comprende un componente procatalítico seleccionado de complejos de metal-ligando de Fórmula (I):



5 en la que M es titanio, circonio o hafnio;

en la que cada X es independientemente un ligando monodentado o polidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico, en la que n es un número entero y en la que X y n se eligen de tal modo que el complejo de metal-ligando de Fórmula (I) sea globalmente neutro;

10 en la que cada R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>), arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido, heteroarilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) y heteroarilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido;

en la que cada R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se selecciona independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno; hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido; heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido; halógeno y nitro (NO<sub>2</sub>);

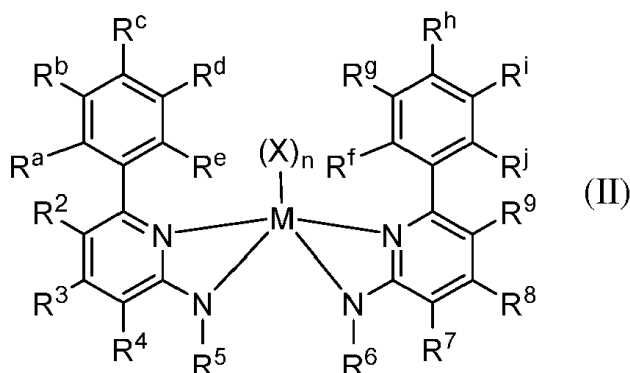
15 en la que cada R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido; organosililo sustituido [(Si)<sub>1</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>];

opcionalmente, dos o más de los grupos R<sup>1-5</sup> se combinan entre sí para formar una estructura anular, teniendo esta estructura anular de 5 a 16 átomos en el anillo excluyendo cualesquiera átomos de hidrógeno y

opcionalmente, dos o más de los grupos R<sup>6-10</sup> se combinan entre sí para formar una estructura anular, teniendo esta estructura anular de 5 a 16 átomos en el anillo excluyendo cualesquiera átomos de hidrógeno.

20 2. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en el que cada X es independientemente Me, Bn o Cl.

3. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup> son grupos fenilo sustituido y el complejo de metal-ligando tiene la Fórmula (II):

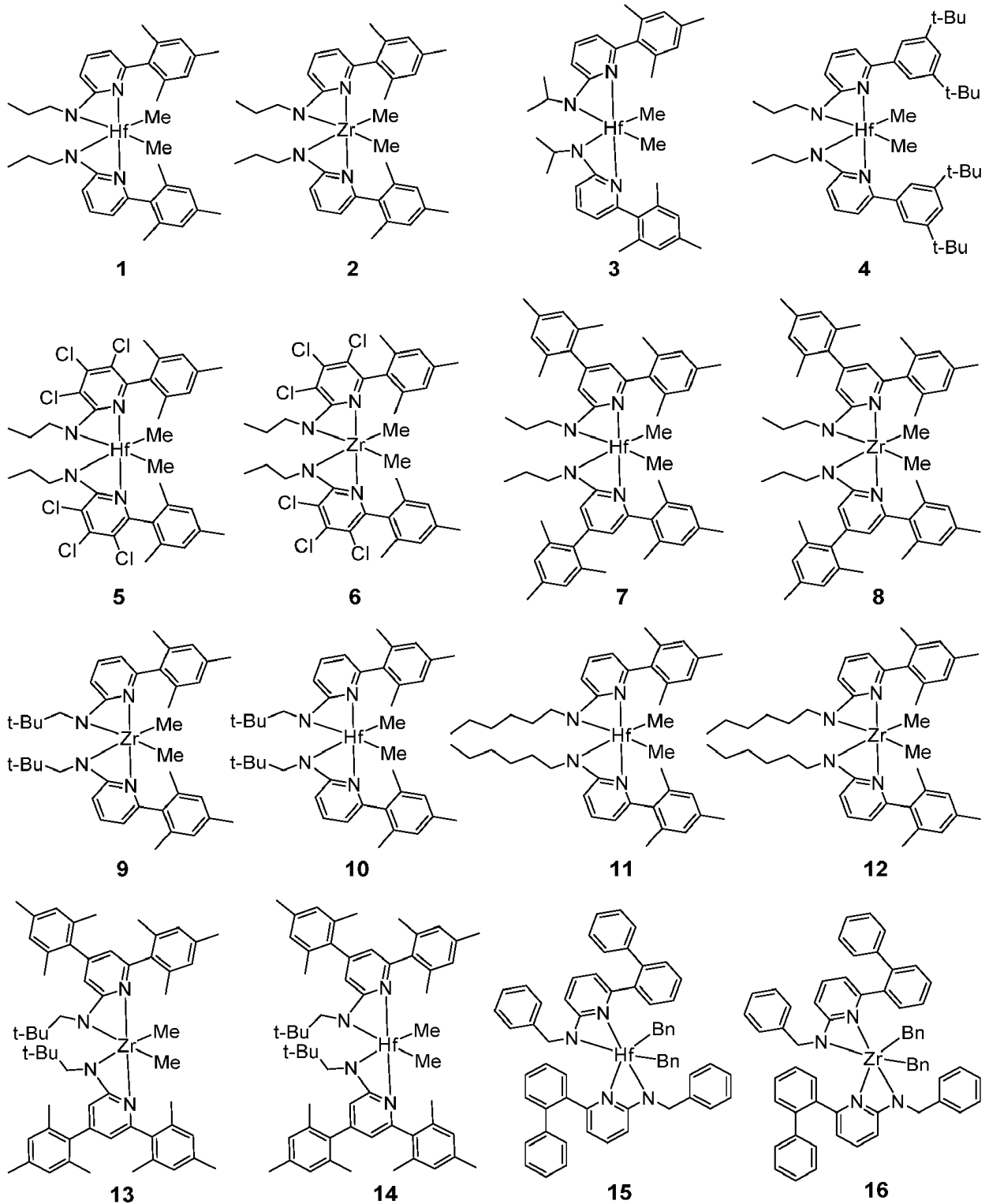


25 en la que R<sup>a</sup>-R<sup>j</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en sustituyentes R<sup>s</sup> e hidrógeno y en la que cada R<sup>s</sup> es independientemente un átomo de halógeno, sustitución con polifluoro, sustitución con perfluoro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), F<sub>3</sub>C, FCH<sub>2</sub>O, F<sub>2</sub>HCO, F<sub>3</sub>CO, (R<sup>z</sup>)<sub>3</sub>Si, (R<sup>z</sup>)<sub>3</sub>Ge, (R<sup>z</sup>)O, (R<sup>z</sup>)S, (R<sup>z</sup>)S(O), (R<sup>z</sup>)S(O)<sub>2</sub>, (R<sup>z</sup>)<sub>2</sub>P, (R<sup>z</sup>)<sub>2</sub>N, (R<sup>z</sup>)<sub>2</sub>C=N, NC, NO<sub>2</sub>, (R<sup>z</sup>)C(O)O, (R<sup>z</sup>)OC(O), (R<sup>z</sup>)C(O)N(R<sup>z</sup>) o (R<sup>z</sup>)<sub>2</sub>NC(O), o dos de los R<sup>s</sup> se toman conjuntamente para formar un alquileno (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, en donde cada R<sup>z</sup> es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido.

30 4. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según la reivindicación 3, en el que R<sup>a</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup> y R<sup>i</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en átomos de halógeno, grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y grupos alcoxilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>).

5. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según las reivindicaciones 3 o 4, en el que R<sup>a</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup> y R<sup>j</sup> son cada uno independientemente metilo, etilo o isopropilo.

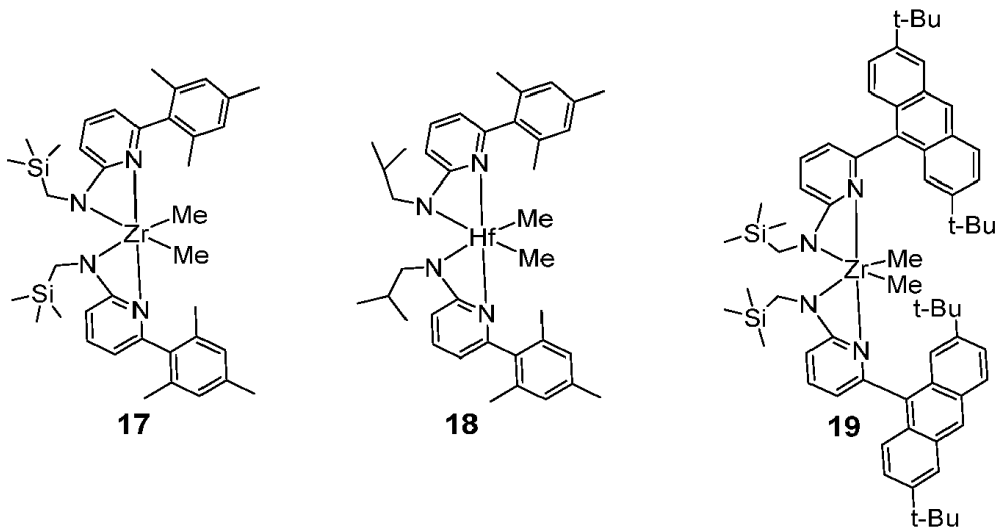
6. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en el que dicho complejo de metal-ligando de Fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en los Procatalizadores 1-16:



7. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según la reivindicación 6, en el que dicho complejo de metal-ligando de Fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en Procatalizador 1, Procatalizador 7, Procatalizador 8, Procatalizador 10, Procatalizador 11 y Procatalizador 14.

8. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según la reivindicación 6, en que dicho complejo de metal-ligando de Fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en Procatalizador 1, Procatalizador 7 y Procatalizador 8.

9. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en el que dicho complejo de metal-ligando de Fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en Procatalizador 17, Procatalizador 18 y Procatalizador 19:



5

10. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en el que el término "organosililo sustituido [(Si)<sub>1</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>]" se refiere a un radical sililo sustituido con de 1 a 40 átomos de silicio y de 0 a 39 átomos de carbono, de modo que el número total de átomos de carbono más silicio sea de 1 a 40.

11. El sistema catalítico para polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en el que cada R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> es independientemente un organosililo sustituido [(Si)<sub>1</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>], en el que el organosililo sustituido [(Si)<sub>1</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>] se selecciona del grupo que consiste en trimetilsililo, triisopropilsililo, dimetilfenilsililo, difenilmetsililo, trifenilsililo y trietilsililo.

10

12. Un procedimiento para polimerizar uno o más polímeros olefínicos que comprende:

polimerizar uno o más monómeros olefínicos en presencia de un sistema catalítico para polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

15

13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el sistema catalítico para polimerización de olefinas comprende además un activador.

14. El procedimiento según la reivindicación 12 o 13, en el que el sistema catalítico para polimerización de olefinas comprende además un agente de transferencia de cadena.

20