

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 256**

51 Int. Cl.:

**C07F 17/00** (2006.01)

**C07F 7/08** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012** **E 12199261 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017** **EP 2746289**

54 Título: **Catalizadores**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.12.2017**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)**  
**IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19**  
**1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**RESONI, LUIGI;**  
**CASTRO, PASCAL;**  
**VIRKKUNEN, VILLE;**  
**IZMER, VYATCHESLAV V.;**  
**KONONOVICH, DMITRY S.;**  
**KULYABIN, PAVEL SERGEEVICH y**  
**VOSKOBOYNIKOV, ALEXANDER Z.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 645 256 T3

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

## DESCRIPCIÓN

## Catalizadores

5 Esta invención se refiere a nuevos complejos asimétricos de bisindenilo y a catalizadores que comprenden esos complejos. La invención también se refiere al uso de los nuevos catalizadores de bisindenilo metaloceno para la producción de polipropileno con alto peso molecular a buenos niveles de actividad.

10 Los catalizadores de metaloceno han sido usados para fabricar poliolefinas por muchos años. Innumerables publicaciones académicas y de patentes describen el uso de estos catalizadores en polimerización de olefinas. Los metalocenos se usan ahora industrialmente y polietilenos y polipropilenos en particular se producen con frecuencia usando sistemas catalizadores a base de ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

15 Los presentes inventores buscaban nuevos metalocenos que proporcionaran una alta capacidad de peso molecular, especialmente en el caso de homopolimerización de propileno y copolimerización entre etileno y propileno. En el caso de los catalizadores existentes, el peso molecular del copolímero con frecuencia se reduce mucho por la incorporación de etileno o se obtienen pesos moleculares más altos a expensas de la actividad del catalizador. Además, la productividad total de los catalizadores existentes todavía necesita mejorarse.

20 Los presentes inventores han encontrado una nueva clase de metalocenos de bisindenilo asimétricos, quirales, racémicos, anti, acoplados, que son simples de sintetizar a pesar de su asimetría y que son fácilmente separables de sus isómeros syn (de tipo meso). Los dos ligandos de indenilo son diferentes uno de otro, es decir que cada ligando de indenilo porta un conjunto de sustituyentes que son diferentes químicamente, o se localizan en diferentes posiciones con respecto al otro ligando de indenilo. Para los propósitos de esta invención, anti significa que los dos ligandos indenilo se orientan en direcciones opuestas con respecto al plano del ciclopentadienilo-metal-

25 ligandos indenilo se orientan en direcciones opuestas con respecto al plano del ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que syn significa que los dos ligandos de indenilo se orientan en la misma dirección con respecto al plano del ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo.

30 Tienen alta productividad catalizadora y desempeño mejorado en la producción de homopolímeros de polipropileno de alto peso molecular, y en la producción de copolímeros de propileno. Durante la fabricación del copolímero, los metalocenos de la invención poseen una transferencia de cadena reducida al etileno, lo cual hace posible la producción de copolímeros de alto peso molecular, aleatorios y heterofásicos.

35 Los catalizadores de la invención son nuevos aunque, por supuesto, catalizadores similares son conocidos en el estado de la técnica. El metaloceno rac-Et(2,4,7-Me<sub>3</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO es conocido. En la publicación US7,405,261 se reporta que rac-Et[2,7-Me<sub>2</sub>-4-(4-tBuPh)Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> produce iPP con una temperatura de fusión de 156°C, mediante la polimerización de propileno líquido a 65°C.

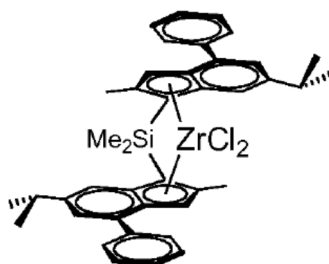
40 La publicación WO2007/116034 describe diversos complejos simétricos que incluyen algunos a base de ligandos de 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil indenilo.

45 La publicación WO2009/054831 describe zirconocenos con un patrón de sustitución de 2-metil-4,7-arilo, tal como rac-Me<sub>2</sub>Si[2-Me-4,7-(4-tBuPh)Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Las temperaturas de fusión de los homopolímeros son todavía muy bajas, y en todos los casos se encuentran por debajo de 150 °C a pesar de la temperatura relativamente baja de polimerización de 65 °C.

50 WO02/02576 describe metalocenos convencionalmente soportados, tales como rac-Me<sub>2</sub>Si[2-Me-4-(3,5-tBu<sub>2</sub>Ph)Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Estos catalizadores de metaloceno que se activan con MAO o un borato, sobre un soporte de sílice, a una temperatura de polimerización de 60 o 70 °C, dan lugar a iPP con T<sub>m</sub> entre 156 y 159 °C.

El metaloceno rac-9-silafluorenil-9,9-[2-Me-4-(3,5-tBu<sub>2</sub>Ph)Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> también da lugar a iPP de alta temperatura de fusión y se describe en la publicación WO02/02575.

La síntesis de 2-metil-4-fenil-6-isopropilindeno y los correspondientes zirconocenos C<sub>2</sub>-simétricos:



han sido descritos en la patente de Basell EP 776913 y EP 1 270 614. Los resultados de polimerización, no obstante, indican que este metalloceno no tiene una diferencia notable en comparación con sus análogos que no tienen el sustituyente 6-isopropilo. Voskoboynikov y colaboradores (solicitud de patente estadounidense US 2007/0135596 y Organometallics 2006, 25, 1217-1229) han informado la síntesis del mismo metallocenos pero su desempeño de polimerización no ha sido informado.

Todos los ejemplos anteriores se basan en metallocenos  $C_2$ -simétricos, es decir aquellos en los cuales ambos ligandos de indenilo se sustituyen idénticamente. Sin embargo, la presente invención se ocupa de estructuras asimétricas de ligandos.

También hay varios ejemplos de metallocenos isoselectivos de bisindenilo que tienen  $C_1$ -simetría, es decir complejos de metalloceno en los cuales los dos ligandos indenilo acoplados tienen un patrón de sustitución diferente.

Spaleck et al. en Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 128, 1998, 279-287 describe algunos catalizadores de bisindenilo que son asimétricos pero que carecen de sustituyentes en la posición 6 o 7 del anillo de 6 miembros.

Estos complejos, aunque son de estructura relativamente simple, tienen un desempeño bastante pobre en la polimerización de propileno.

En las publicaciones WO2005/105863 y WO2004/106531 se divulgan diversos catalizadores asimétricos que tienen un grupo alquilo ramificado en la posición 2 del anillo. Tales catalizadores tienen una actividad mediocre. La publicación WO2001/048034 también requiere estructuras ramificadas en la posición 2 de los metallocenos.

La publicación WO2004/106351 describe ligandos que portan sustituyentes 2-metil-4-aril-6-metilo. El metalloceno dicloruro de antidimetilsilandiil(2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-ter-butilfenil)indenil)zirconio se describe en la solicitud de patente de Basell WO2005-023889 donde se usa para polimerizar propileno en fase líquida, seguido de un paso de copolimerización en fase gaseosa. Las actividades de polimerización son muy bajas.

La publicación EP-A-1692144 describe catalizadores asimétricos con base en anillos tricíclicos.

Los presentes inventores buscan catalizadores asimétricos alternativos que pueden permitir la formación de polímeros y copolímeros de propileno interesantes, con altas actividades del catalizador. En todos los casos anteriores, la preparación de los indenos requiere síntesis de pasos múltiples que hacen los ligandos muy caros.

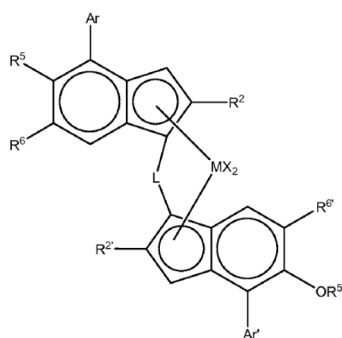
Nuestra invención se ocupa del uso de metallocenos asimétricos, especialmente los anti-isómeros de los mismos, que portan como ligandos  $\Pi$  dos indenilos que son diferentes en su patrón de sustitución mientras que todavía son relativamente simples de sintetizar. En particular hemos descubierto ahora que usando una combinación adecuada de ligandos de indenilo, preferiblemente cuando ambos indenos se sustituyen con 2-alquilo, y usando una tecnología particular de formulación de catalizador, puede producirse polipropileno isotáctico con una temperatura de fusión cercana o por encima de 150 °C, con productividades muy altas que tienen pesos moleculares altos.

Los metallocenos de la presente invención son complejos de bisindenilo acoplados que tienen simetría  $C_1$ , es decir que los dos ligandos de indenilo tienen patrones de sustitución diferentes, donde uno de los indenilo se porta un grupo alquilo no terciario en posición 6. El otro ligando porta un ligando de tipo alcoxi en la posición 5 y un ligando terciario en la posición 6.

Se ha encontrado sorprendentemente que estos metallocenos poseen actividades más altas que los catalizadores asimétricos previamente reportados.

## Resumen de la invención

Por consiguiente, está desde un aspecto, la invención proporciona un complejo asimétrico de fórmula (I)



en la cual

M es zirconio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionados de  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en los cuales cada  $R'$  es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , tri(alquilo de  $C_1-C_{20}$ )sililo, arilo de  $C_6-C_{20}$ , aril-

10  $R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un residuo hidrocarbilo de  $C_1-C_{20}$ ;

$R^5$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ;

15  $R^5$  es hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ;

$R^6$  es un grupo alquilo de  $C_{1-10}$  no terciario o un grupo arilo de  $C_{6-10}$  o un grupo aril-alquilo de  $C_{7-10}$  o  $ZR^3$ ;

Z es O o S;

20  $R^{6'}$  es un grupo alquilo de  $C_{4-20}$  terciario;

$R^3$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituido con halógeno;

25 Ar es un grupo arilo o hetero arilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más grupos  $R^1$ ;

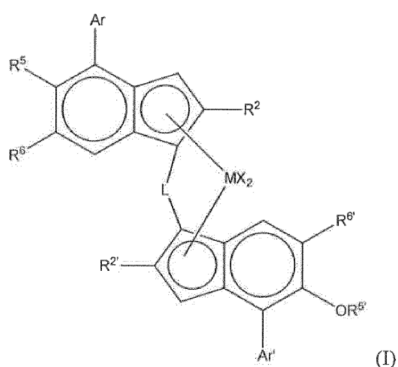
Ar' es un grupo arilo o hetero arilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más grupos  $R^1$ ;

30 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes, juntos pueden formar un anillo fusionados de 5 o 6 miembros con el grupo Ar; dicho anillo mismo se sustituye opcionalmente con uno o más grupos  $R^4$ ; y cada  $R^4$  es un grupo de hidrocarbilo de  $C_{1-20}$

35 cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ .

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un catalizador que comprende (i) un complejo asimétrico de fórmula (I)

40



45 en la cual

M es zirconio o hafnio;

50 cada X es un ligando sigma;

50

L es un puente divalente seleccionados de  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de  $C_{1-20}$ , tri(alquilo de  $C_{1-20}$ )sililo, arilo de  $C_6-C_{20}$ , aril-alquilo de  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo de  $C_7-C_{20}$ ;

5  $R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un residuo de hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ;

$R^{5'}$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ;

$R^5$  es hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ;

10  $R^6$  es un grupo alquilo de  $C_{1-10}$  no terciario o un grupo arilo de  $C_{6-10}$  o un grupo aril-alquilo de  $C_{7-10}$  o  $ZR^3$ ;

Z es O o S;

15  $R^{6'}$  es un grupo alquilo de  $C_{4-20}$ ;

$R^3$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ , opcionalmente sustituido con halógeno.

20 Ar es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más grupos  $R^1$ ;

A' es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más grupos  $R^1$ ;

25 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes que tomados juntos pueden formar un anillo fusionados de 5 o 6 miembros con el grupo Ar; dicho anillo mismo se sustituye opcionalmente con uno o más grupos  $R^4$ , y cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ;

y (ii) un co-catalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo Al o boro.

30 El catalizador de la invención puede usarse en una forma no soportada o en forma sólida. El catalizador de la invención puede usarse como un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo.

35 El catalizador de la invención en forma sólida, preferiblemente en forma de partículas sólidas, puede soportarse en un material de soporte externo, como sílice o alúmina, o, en una forma de realización preferida, se encuentra libre de un soporte externo pero sin embargo aún se encuentra en forma sólida. Por ejemplo, el catalizador sólido puede obtenerse mediante un procedimiento en el cual

40 (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido y dicho sistema de emulsión líquido/líquido comprende una solución de los componentes del catalizador (i) y (ii) dispersados en un solvente para formar gotas dispersadas; y

(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotas dispersadas.

45 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un catalizador tal como se ha definido antes, el cual comprende

obtener un complejo de fórmula (I) y un co-catalizador como se ha descrito anteriormente;

50 formar un sistema de emulsión líquido/líquido el cual comprende una solución de los componentes del catalizador (i) y (ii) dispersados en un solvente,

solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

55 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona el uso en polimerización de olefinas de un catalizador como se ha definido anteriormente, especialmente para la formación de una poliolefinas, especialmente un polietileno o polipropileno, tal como un homopolímero o copolímero de polipropileno.

60 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la polimerización de al menos una olefina, el cual comprende hacer reaccionar al menos una olefina con un catalizador tal como se ha descrito anteriormente, especialmente para la formación de polipropileno.

### Definiciones

En toda la descripción se emplean las siguientes definiciones.

65

Por libre de un soporte externo se da a entender que el catalizador no contiene un soporte externo, tal como un soporte orgánico, por ejemplo sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

El término asimétrico significa que los ligandos superiores e inferiores en el catalizador no pueden ser los mismos.

El término grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$  incluye, por lo tanto, alquilo de  $C_{1-20}$ , alqueno de  $C_{2-20}$ , alquino de  $C_{2-20}$ , cicloalquilo de  $C_{3-20}$ , cicloalqueno de  $C_{3-20}$ , grupos arilo de  $C_{6-20}$ , grupos alquilarilo de  $C_{7-20}$  o grupos aril-alquilo de  $C_{7-20}$  o por supuesto mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido por alquilo. Grupos hidrocarbilo lineales y ramificados no pueden contener unidades cíclicas. Los grupos de hidrocarbilo alifático no pueden contener anillos de arilo.

A menos que se enuncie de otra manera, los grupos preferidos de hidrocarbilo de  $C_{1-20}$  son grupos de alquilo de  $C_{1-20}$ , de cicloalquilo de  $C_{4-20}$ , de cicloalquil-alquilo de  $C_{5-20}$ , grupos alquilo y arilo de  $C_{7-20}$ , grupos aril-alquilo de  $C_{7-20}$  o grupos arilo de  $C_{6-20}$ , especialmente grupos alquilo de  $C_{1-10}$ , grupos arilo de  $C_{6-10}$ , o grupos aril-alquilo de  $C_{7-12}$ , por ejemplo grupos alquilo de  $C_{1-8}$ . Los grupos hidrocarbilo más especialmente preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, terbutilo, isobutilo, C5-6-cicloalquilo, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

El término halo incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se relacionan con la definición de complejo.

El estado de oxidación del ion metálico se rige principalmente por la naturaleza del ion metálico en cuestión y la estabilidad de los estados individuales de oxidación de cada ion metálico.

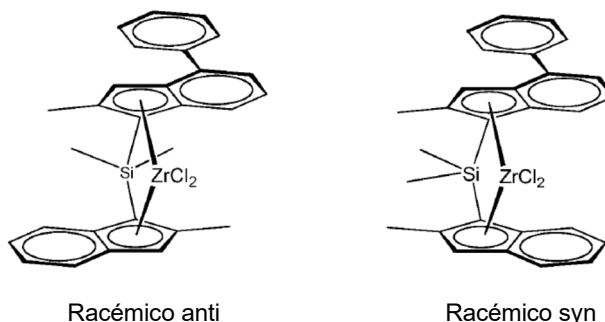
Se apreciará que en los complejos de la invención el ion metálico M se coordina por los ligandos X para satisfacer la valencia del catión metálico y para llenar sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos  $\sigma$ -ligandos puede variar en gran medida.

La actividad del catalizador se define en esta solicitud como la cantidad del polímero producido (kg)/g de catalizador /h. La actividad metálica del catalizador se define aquí como la cantidad de polímero producido (kg)/g metal/h. El término productividad también se usa algunas veces para indicar la actividad del catalizador aunque aquí ésta designa la cantidad de polímero producido por unidad de peso del catalizador.

Un sustituyente terciario en la presente descripción es uno que comprende un átomo de carbono que porta tres grupos que no son H, tales como ter-butilo. Un sustituyente no terciario significa que el grupo es libre de cualquier carbón que porte tres grupos que no son H.

#### Descripción detallada de la invención

Los complejos de la invención son asimétricos. Esto significa simplemente que los dos ligandos de indenilo que forman el metaloceno son diferentes, es decir que cada ligando de indenilo porta un conjunto de sustituyentes que son químicamente diferentes o se localizan en diferentes posiciones con respecto al otro ligando de indenilo. Más precisamente, son metalocenos de bisindenilo, quirales, racémicos, acoplados. Mientras que los complejos de la invención pueden estar en su configuración syn idealmente, estos están en su configuración anti. Para el propósito de esta invención, racémico-anti significa que los dos ligandos de indenilo se orientan en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que racémico-syn significa que los dos ligandos indenilo se orientan en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, tal como se muestra en la figura más adelante.



La fórmula (I) pretende cubrir ambas configuraciones, syn y anti, preferiblemente anti.

De hecho, los metalocenos de la invención son  $C_1$ -simétricos; Los anti isómeros mantienen, no obstante, una pseudo  $C_2$ -simetría puesto que mantienen  $C_2$ -simetría en proximidad cercana del centro de metal, aunque no en la

periferia del ligando. Como se verá, el uso de los dos ligandos diferentes de indenilo, como se describe en esta invención, permite una variación estructural mucho más fina, por lo tanto un ajuste más preciso del desempeño del catalizador en comparación con los catalizadores C<sub>2</sub>-simétricos típicos. Por la naturaleza de su química, ambos pares de enantiómeros, anti y syn, se forman durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, usando los ligandos de esta invención, la separación de los isómeros anti preferidos de los isómeros syn es directa.

Se prefiere si los metallocenos de la invención se emplean como el isómero anti rac. Por lo tanto, idealmente al menos el 95% molar, tal como al menos el 98% molar, especialmente al menos 99% molar del metallocenos se encuentra en la forma isoméricas anti racémica.

En los catalizadores de la invención:

M es preferiblemente Zr.

Cada X, que puede ser el mismo o diferente, es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR, SR, NR<sub>2</sub> o PR<sub>2</sub> en los cuales R es un residuo lineal o ramificado, cíclico o acíclico, alquilo de C<sub>1-20</sub>, alqueno de C<sub>2-20</sub>, alquino de C<sub>2-20</sub>, arilo de C<sub>6-20</sub>, alquilarilo de C<sub>7-20</sub> o arilalquilo de C<sub>7-20</sub>; que opcionalmente contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16. R es preferiblemente un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo. Del modo más preferible, cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C<sub>1-6</sub> o un grupo R, por ejemplo preferiblemente un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo. De la manera más preferible X es cloro o un radical metilo. Preferiblemente ambos grupos X son iguales.

L es preferiblemente un conector alquileo o un puente que comprende un heteroátomos tal como silicio o germanio, por ejemplo -SiR<sup>8</sup><sub>2</sub>-, en el cual cada R<sup>8</sup> es independientemente alquilo de C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo de C<sub>3-10</sub>, arilo de C<sub>6-20</sub> o tri(alquilo de C<sub>1-20</sub>)sililo, tal como trimetilsililo. Más preferiblemente R<sup>8</sup> es alquilo de C<sub>1-6</sub>, especialmente metilo o cicloalquilo de C<sub>3-7</sub>, tal como ciclohexilo. De la manera más preferible, L es un puente de dimetilsililo o un puente de metilciclohexilsililo (es decir Me-Si-ciclohexilo). También puede ser un puente de etileno.

R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> pueden ser diferentes pero preferiblemente son iguales. R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son preferiblemente un grupo hidrocarbilo de C<sub>1-10</sub> tal como un grupo hidrocarbilo de C<sub>1-6</sub>. Más preferiblemente es un grupo alquilo de C<sub>1-10</sub> lineal o ramificado. Más preferiblemente es un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>, lineal o ramificado, especialmente un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub> lineal tal como metilo o etilo.

Los dos grupos Ar, Ar y Ar', pueden ser iguales o diferentes. Sin embargo, se prefiere si los grupos Ar son diferentes. El grupo Ar' puede estar sin sustituir. El grupo Ar' es preferiblemente un grupo arilo de C<sub>6-20</sub> tal como un grupo fenilo o un grupo naftilo, preferiblemente fenilo. El grupo Ar' también puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazolilo. El grupo Ar' es preferiblemente un grupo a base de fenilo, opcionalmente sustituido por grupos R<sup>1</sup>, por ejemplo un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo mono- o trisustituido, especialmente en posición 4 del anillo de arilo enlazado al ligando de indenilo o en las posiciones 3, 5.

El grupo Ar es preferiblemente un grupo arilo de C<sub>6-20</sub> tal como un grupo fenilo o un grupo naftilo, preferiblemente fenilo. El grupo Ar también puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazolilo. El grupo Ar puede ser no sustituido o sustituido por uno o más grupos R<sup>1</sup>, más preferiblemente por uno o dos grupos R<sup>1</sup>, especialmente en posición 4 del anillo de arilo enlazado al ligando de indenilo o en las posiciones 3, 5.

En una forma de realización Ar' es no sustituido y Ar es sustituido por uno o dos grupos R<sup>1</sup>. Como alternativa tanto Ar' como Ar son sustituidos.

R<sup>1</sup> es preferiblemente un grupo hidrocarbilo de C<sub>1-20</sub>, tal como un grupo alquilo de C<sub>1-20</sub>. Los grupos R<sup>1</sup> pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente iguales. Más preferiblemente, R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>2-10</sub> tal como un grupo alquilo de C<sub>3-8</sub>. Grupos muy preferidos son los grupos ter-butilo o isopropilo. Se prefiere si el grupo R<sup>1</sup> es voluminoso, es decir que es ramificado. La ramificación puede ser alfa o beta en relación con el anillo. Por lo tanto, los grupos ramificados de alquilo de C<sub>3-8</sub> también son favorecidos. Se prefiere si los grupos R<sup>1</sup> son iguales en el mismo anillo.

En otra forma de realización, dos grupos R<sup>1</sup> sobre átomos de carbono adyacentes, tomados juntos, pueden formar un anillo no aromático, fusionado, de 5 o 6 miembros, con el grupo Ar, y dicho anillo mismo es opcionalmente sustituido con uno o más grupos R<sup>4</sup>. Un anillo de este tipo puede formar un grupo tetrahidroindenilo con el anillo Ar/Ar' o un grupo tetrahidronaftilo.

Si está presente un grupo R<sup>4</sup>, preferiblemente sólo hay 1 grupo de este tipo. Este es preferiblemente un grupo alquilo de C<sub>1-10</sub>.

Se prefiere si hay uno o dos grupos R<sup>1</sup> presentes en el grupo Ar/Ar'. Cuando hay un grupo R<sup>1</sup> presente, el grupo se encuentra preferiblemente en para en relación con el anillo de indenilo (posición 4). Cuando se encuentran presentes dos grupos R<sup>1</sup>, estos se encuentran preferiblemente en las posiciones 3 y 5.

$R^5$  es preferiblemente H o un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ , tal como metilo pero más preferiblemente es H.

$R^{5'}$  es preferiblemente un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ , por ejemplo un grupo alquilo de  $C_{1-6}$ , tal como un grupo alquilo de  $C_{1-6}$ , lineal, especialmente metilo, o un grupo aril-alquilo de  $C_{7-20}$ , tal como bencilo, o un grupo alquilarilo de  $C_{7-20}$ , tal como 2,4,6-trimetilfenilo.

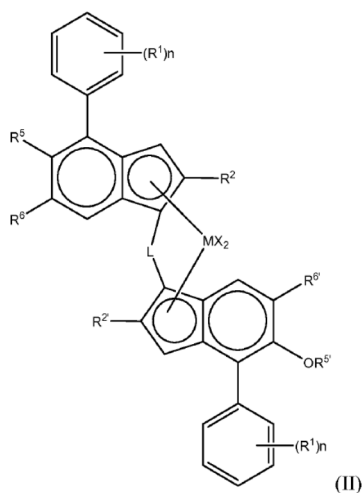
$R^{6'}$  es preferiblemente un grupo alquilo terciario de  $C_{4-10}$  tal como un grupo ter-butilo. Se prefiere si  $R^{6'}$  es ramificado alfa o beta en relación con el anillo, preferiblemente alfa en relación con el anillo. Por lo tanto, se favorecen grupos alquilo de  $C_{4-8}$  ramificados.

$R^6$  es preferiblemente un grupo alquilo no terciario de  $C_{1-10}$  o un grupo arilo de  $C_{6-10}$  o un grupo aril-alquilo de  $C_{7-10}$  tal como 2,4,6-trimetilfenilo, o  $ZR^3$ . Más preferiblemente,  $R^6$  es un grupo alquilo de  $C_{1-10}$  tal como un grupo alquilo de  $C_{1-6}$ . Grupos muy preferidos son isopropilo, etilo y metilo. El grupo  $R^6$  es idealmente lineal.

Z es O o S, preferiblemente O.

$R^3$  es preferiblemente un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-10}$ , especialmente un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ , o un grupo arilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos alquilo o halo. Del modo más especial  $R^3$  es grupo alquilo de  $C_{1-6}$ , tal como a un grupo alquilo lineal de  $C_{1-6}$ , por ejemplo metilo o etilo, o un grupo aril-alquilo de  $C_{7-20}$ , tal como bencilo, o un grupo alquilarilo de  $C_{7-20}$ , tal como 2,4,6-trimetilfenilo.

Por lo tanto, complejos preferidos de la invención son de fórmula (II)



en la cual

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de  $C_{1-6}$ , un grupo alquilo de  $C_{1-6}$ , fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionados de  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en los cuales cada  $R'$  es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de  $C_{1-20}$ , cicloalquilo de  $C_{3-10}$ , tri(alquilo de  $C_{1-20}$ )sililo, arilo de  $C_{6-20}$ , aril-alquilo de  $C_{7-20}$  o alquilarilo de  $C_{7-20}$ ;

$R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno, independientemente, un radical alquilo de  $C_{1-10}$ ;

$R^{5'}$  es un grupo alquilo de  $C_{1-6}$ ;

$R^5$  es hidrógeno, o un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ ;

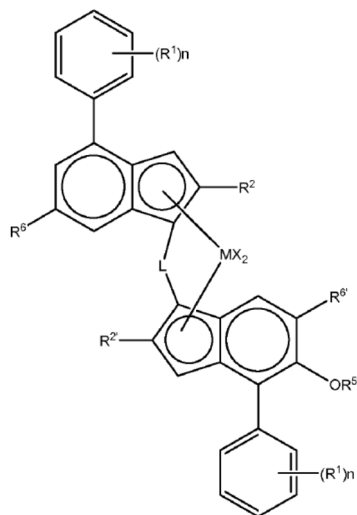
$R^6$  es un grupo alquilo no terciario de  $C_{1-6}$ , un grupo arilo de  $C_{6-10}$  o un grupo aril-alquilo de  $C_{7-10}$ ;

$R^{6'}$  es un grupo alquilo terciario de  $C_{4-10}$ ;

cada n es independientemente 0 a 3, por ejemplo 0, 1 o 2;

y cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ .

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un complejo de fórmula (III):



5

M es zirconio o hafnio;

10 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de  $C_{1-6}$ , alquilo de  $C_{1-6}$ , fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de  $-R'_2C-$  o  $-R'_2Si-$  donde cada  $R'$  es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de  $C_{1-20}$  o cicloalquilo de  $C_{3-10}$ ;

15  $R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un radical alquilo de  $C_{1-6}$ ;

$R^{5'}$  es un grupo alquilo de  $C_{1-6}$ ;

$R^6$  es un alquilo no terciario de  $C_{1-6}$ ;

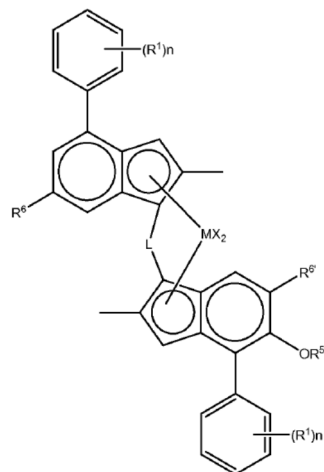
20

$R^{6'}$  es un grupo alquilo terciario de  $C_{4-8}$ ;

cada n es independientemente 0 a 3, por ejemplo 0, 1 o 2;

25 y cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ .

Vista desde otro aspecto preferido la invención proporciona un complejo de fórmula (IV):



30

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C<sub>1-6</sub>, alquilo de C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

5 L es un puente divalente seleccionado de -R'<sub>2</sub>C- o -R'<sub>2</sub>Si- donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, un alquilo de C<sub>1-20</sub> o cicloalquilo de C<sub>3-10</sub>;

R<sup>5</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>;

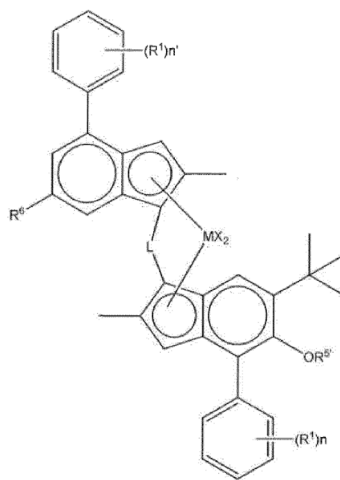
10 R<sup>6</sup> es un alquilo de C<sub>1-3</sub>;

R<sup>6</sup> es un grupo alquilo terciario de C<sub>4-8</sub>;

cada n es independientemente 0 a 2;

15 y cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo de C<sub>3-8</sub>.

De la manera más especial, el complejo de la invención es de fórmula (V):



20 donde cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C<sub>1-6</sub>, alquilo de C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

M es zirconio o hafnio;

25 L es -Me<sub>2</sub>Si-;

R<sup>5</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>;

30 R<sup>6</sup> es un alquilo de C<sub>1-3</sub>;

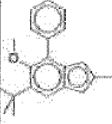
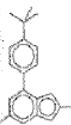
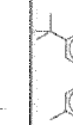
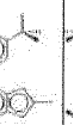
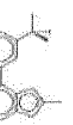
n' es 1 a 2;

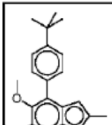
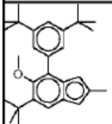
n es 0 a 2;

35 y cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo de C<sub>3-8</sub>.

En la siguiente tabla se muestran combinaciones particulares de ligandos de interés.

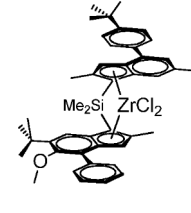
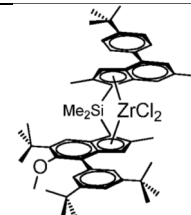
Tabla 1

|                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                     |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                     |                                                                                     |

|                                                                                   |  |  |  |  |  |  |  |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

- 5 Estos ligandos pueden acoplarse en la posición 1 usando un conector L tal como se ha definido anteriormente y formar un complejo usando grupos  $MX_2$  tal como se han definido anteriormente. Compuestos particulares de la invención incluyen los siguientes (o sus análogos Hf):

Tabla 2

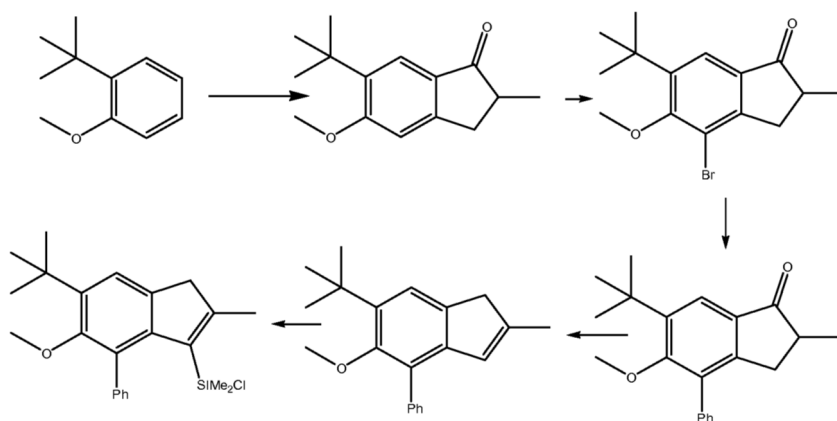
|                                                                                     |                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | Nombre químico<br>(no-IUPAC)<br>Notación breve | Dicloruro de <i>rac-anti</i> -dimetilsilanediiil(2,6-dimetil-4-(4'- <i>ter</i> -butilfenil)inden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6- <i>ter</i> -butil inden-1-il) zirconio<br><i>rac-anti</i> -Me <sub>2</sub> Si(2,6-Me <sub>2</sub> -4-(4'- <i>t</i> BuPh)Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl <sub>2</sub>                                                               |
|  | Nombre químico<br>(no-IUPAC)<br>Notación breve | Dicloruro de <i>rac-anti</i> -dimetilsilanediiil(2,6-dimetil-4-(4'- <i>ter</i> -butilfenil)inden-1-il)(2-metil-4-(3',5'-di- <i>ter</i> -butilfenil)-5-metoxi-6- <i>ter</i> -butilinden-1-il) zirconio<br><i>rac-anti</i> -Me <sub>2</sub> Si(2,6-Me <sub>2</sub> -4-(4'- <i>t</i> BuPh)Ind)(2-Me-4-(3',5'- <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Ph)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl <sub>2</sub> |

10

### Síntesis

- 15 Los ligandos requeridos para formar los complejos, por lo tanto los catalizadores de la invención pueden sintetizarse mediante cualquier procedimiento y químico orgánico experto sería capaz de concebir diversos protocolos sintéticos para la preparación de los materiales de ligando necesarios.

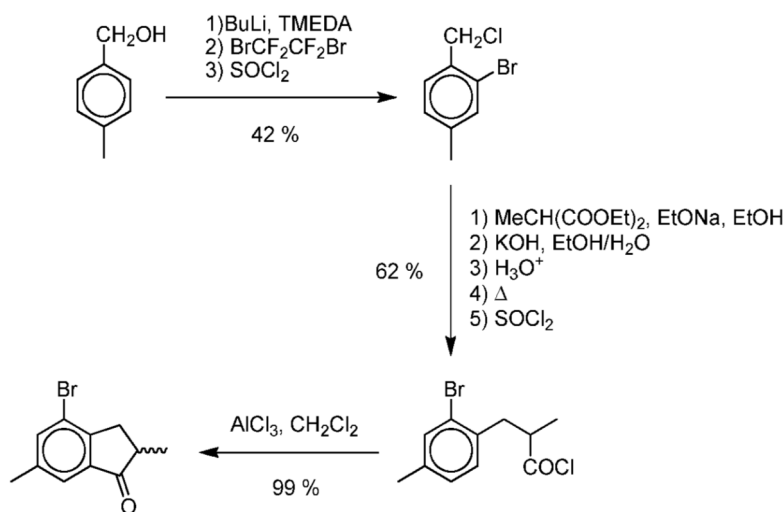
Por ejemplo, puede usarse el siguiente esquema sintético general:



Esquema 1

- 5 Para esta transformación se indican reactantes adecuados en la sección de ejemplos. Aunque este esquema se refiere a compuestos específicos, los principios generales expuestos aquí aplican a los metalocenos de la invención. El punto importante a recordar es que como los ligandos son asimétricos, no puede efectuarse una reacción convencional con  $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$  para acoplar en forma de puente dos ligandos ya que esto conduce a productos simétricos. En lugar de esto, cada ligando tiene que unirse al puente paso a paso con control sobre la estequiometría de la reacción.

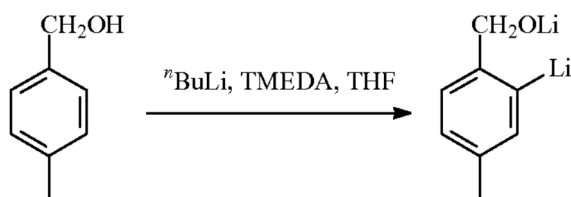
Esta invención también proporciona un método mejorado para la producción de 2,6-dimetil-4-bromoindanona, la cual es un intermediario común clave para la síntesis de los complejos de la presente invención. Éstos se muestran el esquema de reacción 2:



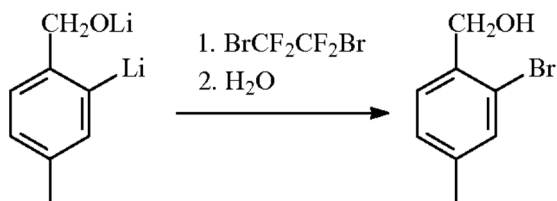
Esquema 2: Síntesis de 2,6-dimetil-4-bromoindanona

- 20 El primer paso del esquema 2 consiste realmente entre reacciones, es decir:

(a) orto-litiación de alcohol bencílico mediante  $n\text{-BuLi}$  en presencia de TMEDA lo cual da lugar al compuesto de arilo-litio (el rendimiento de esta orto-litiación puede mejorarse considerablemente durante el trabajo de optimización):



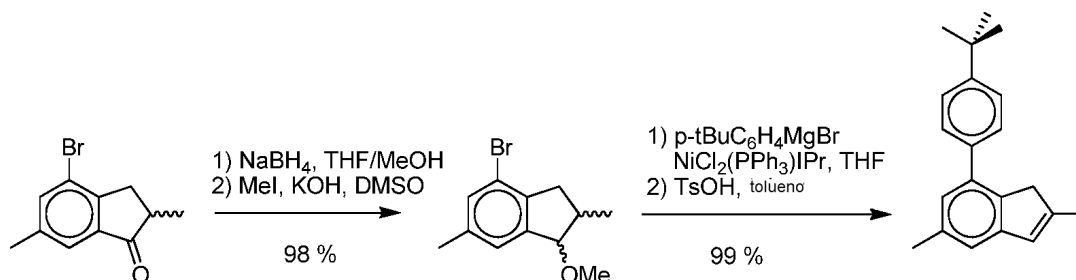
(b) sustitución de Li con Br mediante reacción con 1,2-dibromoperfluoroetano. Esta reacción da lugar a perfluoroetileno, LiBr y el siguiente arilo bromuro (reacciones similares habitualmente ocurren con un rendimiento de 80-100 %):



(c) sustitución de la función OH con Cl mediante tratamiento de alcohol con cloruro de tionilo (transformación común que habitualmente transcurre con rendimiento de 100%).

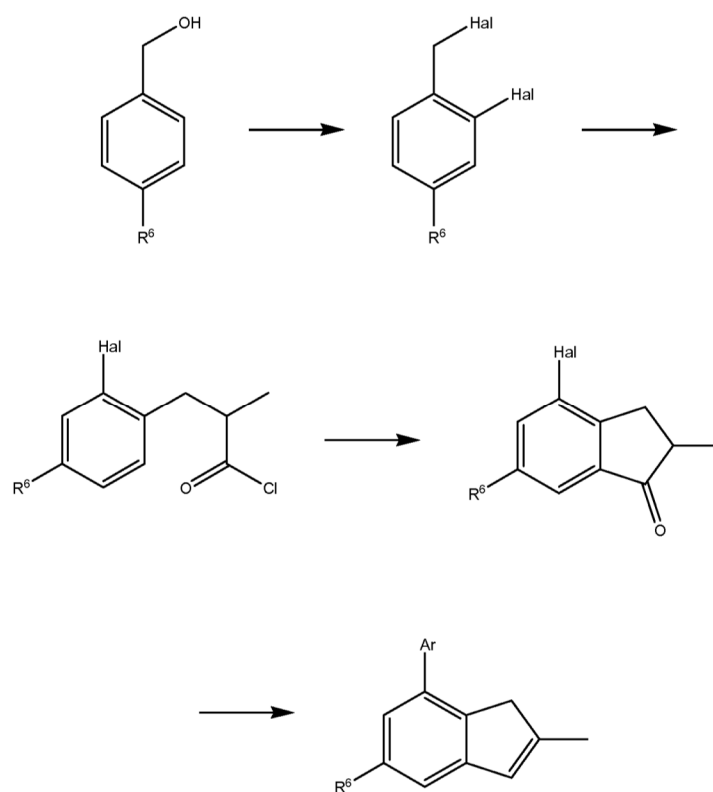
Tradicionalmente la preparación regioselectiva de bromoarenos ha sido llevada a cabo usando bromación electrofílica o usando metalación-bromación secuencial de arenos apropiados con diversos reactantes ( $Br_2$ , NBS,  $C_2Br_2F_4$  o 1,2-dibromoetano). El uso de  $C_2Br_2F_4$  (1) como una fuente de  $Br^+$  en una secuencia de litiación y bromación es preferible en muchos aspectos. En este ejemplo usamos orto-litiación de alcohol bencílico usando  $C_2Br_2F_4$  como un electrófilo. El rendimiento del producto deseado puede incrementarse seleccionando las condiciones óptimas en este esquema o cambiando el orden de las etapas, por ejemplo usando 4-metilbenzaldehído para metalación-bromación.

Luego se convierte la bromoindanona en el indeno de elección con rendimientos muy altos, tal como se muestra en el esquema 3 para el caso de 2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)indeno:

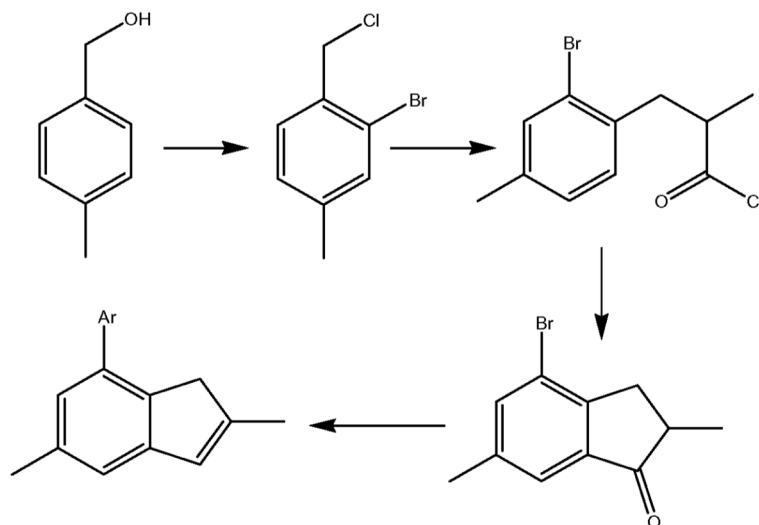


Esquema 3: síntesis de 2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)indeno

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona, por lo tanto, un procedimiento que incluye las siguientes transformaciones:



en las cuales Hal es haluro,  $R^6$ , y Ar es tal como se define en la fórmula (I); especialmente:

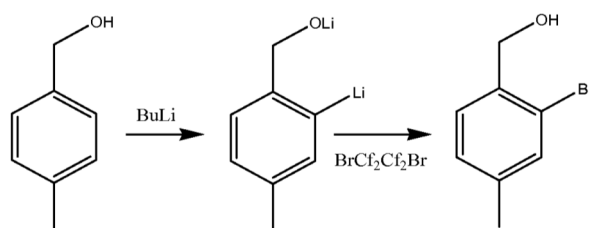


5

Los reactantes necesarios para efectuar esta transferencia se indican en los esquemas anteriores. En particular, el primer paso incluye orto-litiación de alcohol bencílico mediante BuLi, por ejemplo en presencia de TMEDA (tetrametiletilenediamina). La sustitución del Li con 1,2-dibromoperfluoroetano se prefiere para añadir el Br a la molécula. La conversión de OH a Cl puede llevarse a cabo convencionalmente, por ejemplo usando cloruro de tionilo.

La reacción crucial en esta secuencia forma, por lo tanto, otro aspecto de la invención, en particular un procedimiento que incluye las siguientes transformaciones:

15

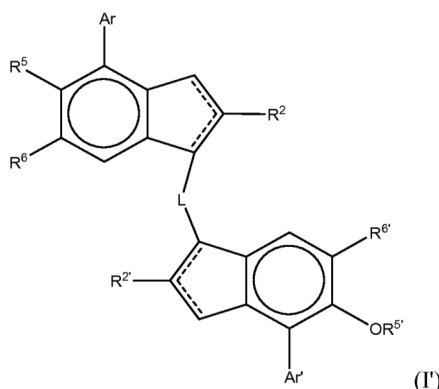


Se apreciará que el grupo metilo mostrado antes puede ser cualquier sustituyente R<sup>6</sup> tal como se definen aquí.

## 5 Intermediarios

Aunque la invención se refiere principalmente a catalizadores, se apreciará que los complejos de la invención y los ligandos usados para formar esos complejos también son nuevos. La invención se refiere además, por lo tanto, a complejos de fórmulas (I) a (V) de los cuales se ha retirado la coordinación MX<sub>2</sub> y el protón se ha devuelto al indenilo.

Por lo tanto, son de interés los ligandos de fórmula (I')



en la cual los sustituyentes son tal como se han definido anteriormente y las líneas punteadas representan un enlace doble que se encuentra presente entre los carbonos 1 y 2 o 2 y 3 del anillo de indenilo. Por lo tanto, se apreciará que esta molécula contiene isómeros de enlace doble. Por isómeros de enlace libre se entienden los compuestos en los cuales el enlace doble se encuentra posicionado entre los átomos 2 y 3 antes que en los átomos 1 y 2 del anillo bicíclico. Puede ser que se presente más de un isómero de enlace doble en una muestra. Los ligandos preferidos son análogos de los complejos descritos antes de los cuales se ha retirado la coordinación de MX<sub>2</sub> y protón se ha devuelto al indenilo.

## Co-catalizador

Para formar una especie catalítica activa normalmente es necesario emplear un co-catalizador tal como se conocen bien en la técnica. Los co-catalizadores que comprenden uno o más compuestos de los metales del grupo 13, tal como los compuestos orgánicos de aluminio o los boratos usados para activar catalizadores de metalloceno son adecuados para usar en esta invención.

El sistema catalizador de polimerización de olefina de la invención comprende (i) un complejo en el cual el ion de metal se coordina por un ligando de la invención; y normalmente (ii) un compuesto de alquilo-aluminio (u otro co-catalizador apropiado) o el producto de reacción del mismo. Por lo tanto, el co-catalizador es preferiblemente un alumoxano, tal como MAO o un alumoxano distinto de MAO.

También pueden emplearse cocatalizadores de borato. El experto en la materia apreciará que cuando se emplean co-catalizadores a base de boro, es normal preactivar el complejo mediante reacción del mismo con un compuesto de alquilo-aluminio, tal como TIBA. Este procedimiento es bien conocido y puede usarse cualquier alquilo-aluminio adecuado, por ejemplo Al(alquilo de C<sub>1-6</sub>)<sub>3</sub>.

Los co-catalizadores a base de boro que son de interés incluyen aquellos de fórmula



en la cual Y es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o

haloarilo y cada uno tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos preferidos de Y son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos insaturados tales como arilo o haloarilo, como grupos fenilo, tolilo, bencilo, p-fluorofenilo, 3,5- difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5- di(trifluorometil)fenilo. Opciones preferidas son

5 trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris (3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da preferencia particular a tris(pentafluorofenil)borano.

10 Sin embargo, se prefiere si se usan boratos, es decir compuestos que contienen un anión borato. Tales co-catalizadores iónicos contienen preferiblemente un anión que no es de coordinación, tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato y tetrafenilborato. Contraiones adecuados son aminas protonadas o derivados de anilina, tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanilinio, difenilamonio, N,N-

15 dimetilalanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N- dimetilalanilinio o p-nitro-N,N-dimetilalanilinio.

Compuestos iónicos preferidos que pueden usarse según la presente invención incluyen: borato de trietilamoniotetra(fenilo), borato de tributilamoniotetra(fenilo),

20 borato de trimetilamoniotetra(tolilo),

borato de tributilamoniotetra(tolilo),

25 borato de tributilamoniotetra(pentafluorofenilo),

borato de tripropilamoniotetra(dimetilfenilo),

borato de tributilamoniotetra(trifluorometilfenilo),

30 borato de tributilamoniotetra(4-fluorofenilo),

borato de N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenilo) o

35 borato de N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenilo),

borato de N,N-dimetilalaniliniotetra(fenilo),

borato de N,N-dietilalaniliniotetra(fenilo),

40 borato de N,N-dimetilalaniliniotetrakis(pentafluorofenilo),

borato de N,N-di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenilo),

45 borato de di(ciclohexil)amoniotetrakis(pentafluorofenilo),

borato de trifenilfosfoniotetrakis(fenilo),

borato de trietilfosfoniotetrakis(fenilo),

50 borato de difenilfosfoniotetrakis(fenilo),

borato de tri(metilfenil)fosfoniotetrakis(fenilo),

55 borato de tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenilo),

borato de trifenilcarbeniumtetrakis(pentafluorofenilo),

o borato de ferroceniumtetrakis(pentafluorofenilo). Se da preferencia a borato de

60 trifenilcarbeniumtetrakis(pentafluorofenilo),

borato de N,N- dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenilo) o

borato de N,N- dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenilo).

65 El uso de  $B(C_6F_5)_3$ ,  $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$ ,  $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$  o  $Ni(CN)_4[B(C_6F_5)_3]_4^{2-}$  se prefiere especialmente.

Cantidades adecuadas de co-catalizador serán bien conocidas por el experto en la materia.

#### Preparación del catalizador

El complejo de metallocenos de la presente puede usarse en combinación con un co-catalizador adecuado tal como un catalizador para la polimerización de olefinas, por ejemplo en un disolvente tal como tolueno o un hidrocarburo alifático, (es decir para polimerizaciones solución), tal como es bien conocido en la técnica. La polimerización de olefinas, especialmente de propileno, tiene lugar preferiblemente en la fase condensada o en fase gaseosa.

El catalizador de la invención puede usarse en forma soportada o no soportada. El material de soporte en forma de partículas que se usa es preferiblemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o zirconia o un óxido mezclado tal como sílice-alúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina. Se prefiere el uso de un soporte de sílice. El experto en la materia es consciente de los procedimientos requeridos para soportar un catalizador de metalloceno.

De manera especialmente preferible, el soporte es un material poroso para que el complejo pueda cargarse en los poros del soporte, por ejemplo usando un proceso análogo a aquellos que se describen en la publicación WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO2006/097497. El tamaño de partícula no es crítico pero se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 20 a 80  $\mu\text{m}$ . El uso de estos soportes es rutinario en la técnica.

En una forma de realización alternativa no se usa soporte en lo absoluto. Un catalizador de este tipo puede prepararse en solución, por ejemplo en un solvente aromático tal como tolueno, poniendo en contacto el metalloceno (como un sólido o como una solución) con el co-catalizador, por ejemplo metilaluminoxano o un borato o una sal de borato que ha sido disuelta previamente en un solvente aromático, o puede prepararse mediante adición secuencial de los componentes disueltos del catalizador al medio de polimerización. En una forma preferida de realización, el metalloceno (cuando X difiere de alquilo o hidrógeno) se hace pre-reaccionar con un alquilo de aluminio en una proporción de metal/aluminio desde 1:1 hasta 1:500, preferiblemente desde 1:1 hasta 1:250, y luego se combina con una solución del borano o del co-catalizador de borato disuelto en un solvente aromático, ya sea en un recipiente separado o directamente en el reactor de polimerización. Las proporciones preferidas de metal/boro se encuentran entre 1:1 y 1:100, más preferiblemente de 1:1 a 1:10.

En una forma particularmente preferida de realización, no se usa soporte externo pero el catalizador se presenta todavía en forma de partículas sólidas. Por lo tanto, no se emplean un material de soporte externo tal como un soporte inerte, orgánico o inorgánico, tal como por ejemplo sílice, según se ha descrito antes.

Para proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un soporte externo, se prefiere si se usa un sistema de emulsión líquido/líquido. El procedimiento incluye formar componentes de catalizador (i) y (ii) dispersados en un disolvente y solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

En particular, el método incluye preparar una solución de uno o más componentes del catalizador; dispersar dicha solución en un disolvente para formar una emulsión en la cual dichos componentes del catalizador, uno o más, se presentan en las gotas de la fase dispersada; inmovilizar los componentes del catalizador en las gotas dispersadas, en ausencia de un soporte externo, poroso, en forma de partículas, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente recuperar dichas partículas.

Este procedimiento hace posible la fabricación de partículas activas del catalizador con una morfología mejorada, por ejemplo con una forma esférica, propiedades de superficie y tamaño de partícula que han sido predeterminados y sin usar ningún material de soporte externo, poroso, al como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice. Por el término "preparar una solución de uno o más componentes del catalizador" se da a entender que los compuestos que forman el catalizador pueden combinarse en una solución que se dispersa en el solvente inmiscible o, de manera alternativa, pueden prepararse al menos dos soluciones separadas de catalizador para cada parte de los compuestos que forman el catalizador, las cuales se dispersan luego de manera sucesiva en el solvente.

En un método preferido para formar el catalizador, pueden prepararse al menos dos soluciones separadas para cada catalizador o parte de dicho catalizador, las cuales se dispersan luego de manera sucesiva en el solvente inmiscible.

Más preferiblemente, una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y el co-catalizador se combinan con el solvente para formar una emulsión en la cual el disolvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende los componentes del catalizador forma la fase dispersada (fase discontinua) en forma de gotas dispersadas. Las gotas se solidifican luego para formar partículas sólidas del catalizador y las partículas sólidas se separan del líquido y opcionalmente se lavan y/o se secan. El disolvente que forma la fase continua puede ser inmiscible con la solución del catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo temperaturas) que se usan durante el paso de dispersión.

El término "inmiscible con la solución del catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir no completamente inmiscible, con la solución de fase dispersada.

Preferiblemente dicho disolvente es inerte en relación con los compuestos del sistema catalizador que va a producirse. Una divulgación completa del procedimiento necesario puede encontrarse en la publicación WO03/051934 la cual se incorpora a la presente descripción por referencia.

El disolvente inerte tiene que ser químicamente inerte al menos en las condiciones (por ejemplo, temperatura) usadas durante el paso de dispersión. Preferiblemente, el solvente de dicha fase continua no contiene cantidades significativas de los compuestos que forman el catalizador que estén disueltas en el mismo. Por lo tanto, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotas a partir de los compuestos que se originan de la fase dispersada (es decir, se suministran a la emulsión en una solución dispersada en la fase continua).

Los términos "inmovilización" y "solidificación" se usan en la presente de manera intercambiable para el mismo propósito, es decir para formar partículas sólidas de catalizador que fluyen libremente en ausencia de un soporte externo poroso en forma de partículas, tal como sílice. La solidificación ocurre, por lo tanto, dentro de las gotas. Dicho paso puede efectuarse de diversas maneras tal como se divulga en dicha publicación WO03/051934. Preferiblemente, la solidificación es causada por un estímulo externo al sistema de emulsión tal como un cambio de temperatura para causar la solidificación. Por lo tanto, en dicho paso el o los componentes del catalizador permanecen "fijados" dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más de los componentes del catalizador puedan tomar parte en la reacción de solidificación/inmovilización.

Por consiguiente, pueden obtenerse partículas sólidas, uniformes en su composición, que tienen un determinado intervalo de tamaños de partícula.

Además, el tamaño de partícula de las partículas del catalizador de la invención puede controlarse por el tamaño de las gotas en la solución y pueden obtenerse partículas esféricas con una distribución uniforme de los tamaños de partícula.

La invención también es industrialmente ventajosa puesto que hace posible la preparación de las partículas sólidas que va a realizarse como un procedimiento en un único recipiente. Los procedimientos continuos o semicontinuos también son posibles para producir el catalizador.

#### Fase dispersada

Los principios para preparar sistemas de emulsión en dos fases son conocidos en el campo químico. Por lo tanto, para formar el sistema líquido de dos fases, la solución del (los) componente(s) del catalizador y el disolvente usado como la fase líquida continua tienen que ser esencialmente inmiscibles, al menos durante el paso de dispersión. Esto puede lograrse de una manera conocida, por ejemplo seleccionando dichos dos líquidos y/o la temperatura del paso de dispersión/paso de solidificación de manera correspondiente.

Puede emplearse un disolvente para formar la solución del (los) componente(s) del catalizador. Dicho disolvente se elige de modo tal que disuelva dicho(s) componente(s) del catalizador. El disolvente puede ser preferiblemente un disolvente orgánico tal como se usa en el campo, que comprende un hidrocarburo opcionalmente sustituido, tal como un hidrocarburo lineal o ramificado, alifático, alicíclico o aromático, tal como un alcohol lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contienen halógeno.

Ejemplos de hidrocarburos aromáticos son tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. Tolueno es un disolvente preferido. La solución puede comprender uno o más disolventes. Por lo tanto, un disolvente de este tipo puede usarse para facilitar la formación de emulsión, y usualmente no forma parte de las partículas solidificadas pero se retiran, por ejemplo, después del paso de solidificación junto con la fase continua.

De manera alternativa, un disolvente puede tomar parte en la solidificación, por ejemplo un hidrocarburo inerte que tiene una alta temperatura de fusión (ceras), tal como por encima de 40 °C, adecuadamente por encima de 70 °C, por ejemplo por encima de 80°C o 90°C, puede usarse como disolvente de la fase dispersada para inmovilizar los compuestos del catalizador dentro de las gotas formadas.

En otra forma de realización, el disolvente consiste parcial o completamente en un monómero líquido, por ejemplo un monómero de olefina líquida, que ha sido diseñado para polimerizarse en un paso de inmovilización de "prepolimerización".

#### Fase continúa

El disolvente usado para formar la fase líquida continua es un disolvente individual o una mezcla de diferentes disolventes y puede ser inmiscible con la solución de los componentes del catalizador, al menos en las condiciones

(por ejemplo temperaturas) usadas durante el paso de dispersión. Dicho disolvente es preferiblemente inerte en relación con dichos compuestos.

El término "inerte en relación con dichos compuestos" significa aquí que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir que no experimenta una reacción química con ningún componente que forma el catalizador. Por lo tanto, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotas a partir de los compuestos que se originan de la fase dispersada, es decir se proporcionan a la emulsión en una solución dispersada en la fase continua.

Se prefiere que los componentes del catalizador usados para formar el catalizador sólido no sean solubles en el disolvente de la fase líquida continua. Preferiblemente, dichos componentes de catalizador son esencialmente insolubles en dicho disolvente que forma la fase continua.

La solidificación tiene lugar esencialmente después que se han formado las gotas, es decir que la solidificación se efectúa dentro de las gotas causando, por ejemplo, una reacción de solidificación entre los compuestos que se encuentran presentes en las gotas. Además, si se adiciona por separado un poco de agente de solidificación al sistema, éste reacciona dentro de la fase de gotas y los componentes que forman el catalizador no pasan a la fase continua.

El término "emulsión" usado aquí cubre ambos sistemas, el bifásico y el multifásico.

En una forma preferida de realización, dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte incluye un disolvente orgánico halogenado o mezclas de los mismos, preferiblemente disolventes orgánicos fluorados y particularmente disolventes orgánicos semi-fluorados, altamente fluorados o perfluorados y derivados funcionalizados de los mismos. Ejemplos de los solventes antes mencionados son hidrocarburos semi-fluorados, altamente fluorados o perfluorados, tales como alcanos, alquenos y cicloalcanos, éteres, por ejemplo éteres y aminas perfluorados, particularmente aminas terciarias y derivados funcionalizados de los mismos. Se prefieren hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados, particularmente hidrocarburos perfluorados, por ejemplo perfluorocarbonos por ejemplo de C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, tal como de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>. Ejemplos específicos de perfluoroalcanos y perfluorocicloalcanos adecuados incluyen perfluoro-hexano, -heptano, -octano y - (metilciclohexano). Hidrocarburos semi-fluorados se refieren particularmente a n-alcanos semifluorados, tales como perfluoroalquil-alcano.

Hidrocarburos "semi-fluorados" también incluyen aquellos hidrocarburos en los cuales se alternan bloques de -C-F y -C-H. "Altamente fluorados" significa que la mayoría de las unidades -C-H se reemplazan por unidades -C-F. "Perfluorados" significa que se reemplazan todas las unidades -C-H por unidades -C-F. Véanse los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in unserer Zeit" [La química en nuestro tiempo], 34. año 2000, No. 6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science" [Avances en ciencia de coloides y de interface], 56 (1995) 245-287, Elsevier Science.

#### Paso de dispersión

La emulsión puede formarse por cualquier medio conocido en la técnica: mezclando, tal como agitando vigorosamente dicha solución en dicho disolvente formando la fase continua o por medio de molinos de mezclado, o por medio de una onda ultra sónica o usando el llamado método de cambio de fase para preparar la emulsión formando primero un sistema homogéneo que se transfiere luego cambiando la temperatura del sistema a un sistema bifásico de modo que se formen las gotas.

El estado de dos fases se mantiene durante el paso de formación de emulsión y paso de solidificación tal como, por ejemplo, agitando adecuadamente.

Adicionalmente pueden usarse agentes de emulsión/estabilizantes de emulsión, preferiblemente de una manera conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para los propósitos mencionados pueden usarse, por ejemplo, tensioactivos, por ejemplo una clase a base de hidrocarburos (que incluyen hidrocarburos poliméricos con un peso molecular de hasta 10 000, por ejemplo, y opcionalmente interrumpidos con un (unos) heteroátomo(s), preferiblemente hidrocarburos halogenados tales como hidrocarburos semi- o altamente fluorados que opcionalmente tiene un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, NH<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, -COOH, -COONH<sub>2</sub>, óxidos de alquenos, -CR<sup>2</sup>=CH<sub>2</sub>, en la cual R<sup>2</sup> es hidrógeno, o un grupo de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquénilo de C<sub>2-20</sub> o alquínilo de C<sub>2-20</sub>, oxo-grupos, éteres cíclicos y/o cualquier derivados reactivos de estos grupos, como los grupos alcoxi o carboxilatos de alquilo, o preferiblemente hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados que tienen un terminal funcionalizado. Los tensioactivos pueden adicionarse a la solución del catalizador que forma la fase dispersada de la emulsión para facilitar la formación de la emulsión y para estabilizar la emulsión.

De modo alternativo también puede formarse una adyuvante de formación de emulsión/de estabilización de emulsión haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo que porta al menos un grupo funcional con un compuesto reactivo con dicho grupo funcional y que está presente en la solución del catalizador o en el solvente que forma la

fase continua. El producto de reacción obtenido actúa como el propio adyuvante de formación de emulsión y/o de estabilización de emulsión en el sistema de emulsión formado.

Ejemplos de los precursores tensioactivos que pueden usarse para formar dicho producto de reacción incluyen, por ejemplo, tensioactivos conocidos que portan al menos un grupo funcional que se selecciona, por ejemplo, de -OH, -SH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}''_2$ , -COOH, -COONH<sub>2</sub>, óxidos de alquenos, -CR''=CH<sub>2</sub>, donde R'' es hidrógeno, o un grupo de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alqueno de C<sub>2-20</sub> o alquino de C<sub>2-20</sub>, oxo-grupos, éteres cíclicos con 3 a átomos en el anillo, y/o cualquier derivados reactivo de estos grupos, sales como grupos alcoxi o carboxilatos de alquilo; por ejemplo hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados que portan uno o más de dichos grupos funcionales. Preferiblemente, el precursor tensioactivo tiene una funcionalidad terminal como se ha definido antes.

El compuesto que reacciona con dicho precursor tensioactivo se encuentra contenido preferiblemente en la solución del catalizador y puede ser un aditivo más o uno o más de los compuestos que forman el catalizador. Dicho compuesto es, por ejemplo, un compuesto del grupo 13 (por ejemplo MAO y/o un compuesto alquilo-aluminio y/o un compuesto de metal de transición).

Si se usa un precursor de tensioactivo, se hace reaccionar preferiblemente primero con un compuesto de la solución del catalizador antes de adicionar el compuesto de metal de transición. En una forma de realización, por ejemplo se hace reaccionar un alcohol altamente fluorado de C<sub>1-n</sub> (de manera adecuada de C<sub>4-30</sub> o de C<sub>5-15</sub>) (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorados), un óxido (por ejemplo óxido de propeno) o un éster acrilato con un cocatalizador para formar el "propio" tensioactivo. Luego se adiciona a dicha solución una cantidad adicional de co-catalizador y el compuesto de metal de transición, y la solución obtenida se dispersa en el disolvente que forma la fase continua. La solución del tensioactivo "propio" puede prepararse antes del paso de dispersión o en el sistema dispersado. Si dicha solución se hace antes del paso de dispersión, entonces la solución preparada de tensioactivo "propio" y la solución de metal de transición pueden dispersarse de modo sucesivo (por ejemplo, primero la solución del tensioactivo) en el disolvente inmiscible, o pueden combinarse juntos antes del paso de dispersión.

#### Solidificación

La solidificación del o de los componentes del catalizador en las gotas dispersadas puede efectuarse de diversas maneras, por ejemplo causando o acelerando la formación de dicho catalizador sólido que forma productos de reacción de los compuestos presentes en las gotas. Esto puede efectuarse, dependiendo de los compuestos usados y/o de la velocidad deseada de solidificación, con o sin un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura del sistema.

En una forma de realización particularmente preferida, la solidificación se efectúa después de que se forma el sistema de emulsión sometiendo el sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. Pueden usarse diferencias de temperatura, por ejemplo, de 5 a 100 °C, tal como 10 a 100°C, o 20 a 90°C, tal como 50 a 90°C.

El sistema de emulsión puede someterse a un rápido cambio de temperatura para causar una solidificación rápida en el sistema dispersado. La fase dispersada puede someterse, por ejemplo, a un cambio inmediato (dentro de milisegundos a algunos segundos) de temperatura para lograr una solidificación instantánea del o de los componentes dentro de las gotas. El cambio apropiado de temperatura, es decir un incremento o un decrecimiento en la temperatura de un sistema de emulsión, requerido para la velocidad deseada de solidificación de los componentes, no puede limitarse a un intervalo específico, sino que depende naturalmente del sistema de emulsión, es decir de los compuestos usados y las concentraciones/proporciones de los mismos, como también de los disolventes usados y se selecciona de manera correspondiente. También es evidente que pueden usarse técnicas cualesquiera para proporcionar suficiente efecto de calentamiento o enfriamiento al sistema dispersado para causar la solidificación deseada.

En una forma de realización, el efecto de calentamiento o enfriamiento se obtiene llevando el sistema de emulsión, con una temperatura determinada, a un medio inerte de recepción que tiene una temperatura significativamente diferentes, por ejemplo tal como se anunció antes, por lo cual dicho cambio de temperatura del sistema de emulsión es suficiente para causar la rápida solidificación de las gotas. El medio de recepción puede ser gaseoso, por ejemplo aire, o un líquido, preferiblemente un disolvente, o una mezcla de dos o más disolventes en las cuales el o los componentes del catalizador son inmiscibles y el cual es inerte en relación con el o los componentes del catalizador. Por ejemplo, el medio de recepción comprende el mismo disolvente miscible que se usa como fase continua en el primer paso de formación de emulsión.

Dichos disolventes pueden usarse solos o como una mezcla con otros disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos o alifáticos, tales como alcanos. Preferiblemente se usa un disolvente fluorado como el medio de recepción, el cual puede ser igual que la fase continua en la formación de emulsión, por ejemplo un hidrocarburo perfluorado.

De manera alternativa, la diferencia de temperatura puede efectuarse mediante calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo hasta 10 °C por minuto, preferiblemente 0,5 a 6°C por minuto y más preferiblemente en 1 a 5°C por minuto.

- 5 En caso que se use una fusión, por ejemplo de un disolvente de hidrocarburo, para formar la fase dispersada, la solidificación de las gotas puede efectuarse enfriando el sistema usando la diferencia de temperatura enunciada antes.

- 10 Preferiblemente, el cambio de "una fase" tal como puede usarse para formar una emulsión también puede utilizarse para solidificar el contenido catalíticamente activo dentro de las gotas de un sistema de emulsión efectuando nuevamente un cambio de temperatura en el sistema dispersado, por lo cual el disolvente usado en las gotas se vuelve visible con la fase continúa, preferiblemente una fase continua fluorada, tal como se ha definido antes, de modo que las gotas pierden disolvente y los componentes de solidificación permanecen en el inicio de las "gotas" para solidificar. Por lo tanto, la invisibilidad puede ajustarse con respecto a los disolventes y condiciones (temperatura) para controlar el paso de solidificación.

- 15 La miscibilidad de, por ejemplo, los solventes orgánicos con solventes fluorados puede encontrarse en la bibliografía y elegirse de manera correspondiente por parte de un experto en la materia. Las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase también se encuentran disponibles en la bibliografía o pueden determinarse usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo la teoría de Hildebrand-Scatchard. Se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro, citadas antes.

- 20 Por lo tanto, según la invención, la totalidad o solamente una parte de la gota pueden convertirse en una forma sólida. El tamaño de la gota "solidificada" puede ser más pequeño o más grande que el de la gota original, por ejemplo si la cantidad del monómero usado para la pre polimerización es relativamente grande.

- 25 Después de un paso opcional de lavado, las partículas sólidas del catalizador que se recuperan pueden usarse en un procedimiento de polimerización de una olefina. De modo alternativo, las partículas sólidas separadas y opcionalmente lavadas pueden secarse para retirar cualquier disolvente presente en las partículas antes de usar en el paso de polimerización. Los pasos de separación y opcional de lavado pueden efectuarse de una manera conocida, por ejemplo mediante filtración y lavado subsiguiente de los sólidos con un disolvente adecuado.

- 30 La forma de gota de las partículas puede mantenerse sustancialmente. Las partículas formadas pueden tener un intervalo medio de tamaños de 1 a 500 µm, por ejemplo 5 a 500 µm, ventajosamente 5 a 200 µm o 10 a 150 µm. Incluso es posible un intervalo medio de tamaños de 5 a 60 µm. El tamaño puede seleccionarse dependiendo de la polimerización para la cual se usa el catalizador. Ventajosamente, el tamaño medio de partícula de los catalizadores, que ya se encuentran en forma de partículas, de la invención se encuentra en el intervalo de 2 a 150 µm, preferiblemente 5 a 120 µm, más preferiblemente 5 a 90 µm y especialmente en el intervalo de 10 a 70 µm. Las partículas son esencialmente esféricas forma, tienen una baja porosidad y una pequeña área de superficie.

- 35 La formación de solución puede efectuarse a una temperatura de 0-100°C, por ejemplo a 20-80°C. El paso de dispersión puede efectuarse a -20 °C-100°C, por ejemplo a aproximadamente -10-70°C, tal como a -5 hasta 30°C, por ejemplo alrededor de 0 °C.

- 40 A la dispersión obtenida puede adicionarse un agente emulsionante tal como se ha definido antes para mejorar/estabilizar la formación de gota. La solidificación del componente del catalizador en las gotas se efectúa preferiblemente incrementando gradualmente la temperatura de la mezcla, por ejemplo de una temperatura de 0 °C hasta 100 °C, por ejemplo hasta 60-90°C. Por ejemplo en 1 a 180 minutos, por ejemplo 1-90 o 5-30 minutos, o como un cambio de calor rápido. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

- 45 Durante el paso de solidificación que se lleva a cabo preferiblemente a aproximadamente 60 a 100 °C, preferiblemente a aproximadamente 75 a 95 °C, (por debajo del punto de ebullición de los disolventes) los disolventes pueden retirarse preferiblemente y los sólidos se lavan opcionalmente con una solución de lavado que puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes, tales como aquellos definidos antes y/o los usados en la técnica, preferiblemente un hidrocarburo como pentano, hexano o heptano, adecuadamente el heptano. El catalizador lavado puede secarse o puede convertirse en una suspensión coloidal en un aceite y usarse como una suspensión coloidal de catalizador-aceite en el procedimiento de polimerización.

- 50 Todos los pasos de preparación, o parte de los mismos, pueden hacerse de una manera continua. Se hace referencia a la publicación WO2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación, continuos o semicontinuos, que se preparan mediante el método de emulsión/solidificación.

#### Polimerización

- 55 La olefina copolimerizada que usa el catalizador de la invención es preferiblemente propileno o una alfa-olefina superior. También puede ser etileno o una mezcla de etileno y una α-olefina. De modo alternativo también puede ser

una mezcla de alfa olefinas, por ejemplo olefinas de C<sub>2-20</sub>, por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, etc. las olefinas polimerizados en el método de la invención pueden incluir cualquier compuesto que incluya grupos insaturados polimerizables. Por lo tanto, pueden incluirse, por ejemplo, compuestos insaturados tales como olefinas de C<sub>6-20</sub> (que incluyen olefinas cíclicas y policíclicas (por ejemplo norborneno)), y polienos, especialmente dienos de C<sub>4-20</sub>, pueden incluirse en una mezcla de comonómero con olefinas inferiores, por ejemplo  $\alpha$ -olefinas de C<sub>2-5</sub>. Diolefinas (es decir dienos) se usa en adecuadamente para introducir una ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Ejemplos de tales dienos incluyen dienos  $\alpha,\omega$  lineales tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, etc.

Los catalizadores de la presente invención son particularmente adecuados para usar en la preparación de polímeros de polipropileno, ya sean copolímeros u homopolímeros de los mismos.

Como monómeros para el propileno preferiblemente se usan etileno u olefinas superiores, por ejemplo olefinas de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o mezclas cualesquiera de los mismos, preferiblemente etileno. Especialmente se prefiere si el copolímero es un copolímero de propileno-etileno. El copolímero puede ser un copolímero aleatorio o un copolímero heterofásico. El contenido de etileno en tal polímero puede ser de hasta 50% en peso, por ejemplo 0,5 a 20 % en peso, dependiendo de las propiedades deseadas del polímero. Especialmente, los catalizadores se usan para preparar homopolímeros de polipropileno, copolímeros de polipropileno aleatorios o copolímeros heterofásicos de polipropileno, preferiblemente con etileno en calidad de comonómero. Los copolímeros heterofásicos pueden contener un homopolímero de propileno o una matriz de copolímero con un componente amorfo de copolímero de propileno. Tales polímeros se hacen típicamente en un procedimiento de pasos múltiples que es bien conocido en la técnica.

La polimerización en el método de la invención puede efectuarse en uno o más, por ejemplo 1, 2 o 3, reactores de polimerización, usando técnicas convencionales de polimerización, por ejemplo fase gaseosa, fase de solución, polimerización en suspensión coloidal o en masa.

En términos generales con frecuencia se prefiere una combinación de un reactor de suspensión coloidal (o en masa) y al menos un reactor de fase gaseosa; particularmente, el orden de los reactores es el de suspensión coloidal (o de masa) y luego uno o más reactores de fase gaseosa.

En el caso de la polimerización de propileno para reactores de suspensión coloidal, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 60 a 110°C (por ejemplo de 60-90°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bares (por ejemplo 20-60 bares), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,1 a 5 horas (por ejemplo 0,3 a 2 horas). Usualmente el monómero se usa como un medio de reacción.

Para reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada generalmente estará en el intervalo de 60 a 115°C (por ejemplo 70 a 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bares, y el tiempo de residencia será generalmente de 0,5 a 8 horas (por ejemplo 0,5 a 4 horas). El gas usado será el monómero opcionalmente como una mezcla con un gas no reactivo, tal como nitrógeno o propano. Además de los propios pasos y reactores de polimerización, el procedimiento puede contener pasos adicionales de polimerización cualesquiera tales como un paso de pre-polimerización, y otros pasos de manejo del reactor cualesquiera tal como se conocen en la técnica.

Para la polimerización en solución puede usarse un disolvente alifático o aromático para disolver el monómero del polímero y la temperatura de polimerización estará generalmente en el intervalo de 80 a 200°C (por ejemplo de 90 a 150°C).

En términos generales, la cantidad de catalizador usado dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos y condiciones del reactor y las propiedades deseadas para el producto polimérico. Como bien se conoce en la técnica, pueden usarse hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

Los catalizadores de metallocenos de la invención poseen una actividad catalizador excelente y una buena respuesta de hidrógeno. Los catalizadores también pueden proporcionar polímeros de alto peso molecular promedio en peso  $M_w$ .

Además, la conducta de los catalizadores de metallocenos de la invención para la copolimerización aleatoria muestra una actividad de polimerización comparable y un deterioro de la actividad con el incremento de alimentación de etileno como un análogo simétrico, pero de manera importante el peso molecular promedio en peso  $M_w$  no muestra una correlación negativa con la alimentación creciente de etileno, tal como ha sido atestiguado con catalizadores simétricos. Esto indica una tendencia reducida de transferencia de cadena al etileno.

Otra diferencia significativa es la conversión superior de etileno con los metallocenos de la invención.

Los polímeros obtenidos con los metallocenos de la invención tienen morfologías de partícula normal.

Los copolímeros heterofásicos pueden prepararse con los catalizadores de la invención y la actividad de este catalizador en ambas fases, líquida y gaseosa, es mucho mejor que la obtenida con un metaloceno simétrico estándar. La actividad más alta en la fase de masa y de gas hace que los catalizadores de la invención se prefieran frente a los simétricos

En términos generales, por lo tanto, los catalizadores de la invención pueden proporcionar:

- alta actividad en la polimerización de propileno en masa;
- capacidad de peso molecular muy alto;
- incorporación de etileno mejorada en copolímeros de propileno;
- alta actividad obtenida en homopolimerización y copolimerización de  $C_3/C_2$ ;
- peso molecular más alto del copolímero producido de  $C_3/C_2$ ;
- buena morfología del polímero.

Una característica del invención es que los catalizadores reivindicados permiten la formación de polímeros con alto peso molecular. Estas características pueden lograrse a temperaturas de polimerización comercialmente interesantes, por ejemplo de 60 °C o más. Una característica preferida de la invención es que los catalizadores de la invención se usan para polimerizar propileno a una temperatura de al menos 60°C, preferiblemente de al menos 65°C, tal como de al menos 70°C.

Hemos mostrado en los ejemplos a escala de laboratorio que las actividades del catalizador también pueden ser altas, como 30 kg de polímero/g/cat o más en los ejemplos. Se apreciará que la actividad depende de la concentración de hidrógeno.

El  $M_w$  de los polímeros hechos usando los catalizadores de la invención puede exceder de 200,000, preferiblemente de al menos 300,000, incluso de al menos 500,000. También se han logrado valores de más de 800,000 usando el catalizador de la invención. Debe notarse, sin embargo, que puede usarse hidrógeno como regulador de peso molecular tal como se conoce bien en la técnica. Por lo tanto, también es posible obtener un polímero de  $M_w$  bajo, tales como los polímeros que tienen  $M_w$  de 100,00 o incluso menos. Los valores  $M_w/M_n$  son bajos en términos generales, por ejemplo menos de 4, tal como menos de 3,5 o incluso menos de 3.

Los polipropilenos hechos por los metalocenos de la invención pueden hacerse con valores de  $MFR_2$  en todo el intervalo de interés, es decir desde muy altos, incluso tan altos como 2000, por ejemplo 1000 o 500, hasta muy bajos, es decir valores fraccionarios de menos de 0,1 o incluso menos de 0,05 kg/10min. Para muchas aplicaciones el área típica de  $MFR_2$  es, por ejemplo, de 0,1 a 200 kg/10min. Puede usarse hidrógeno para manipular  $MFR$ , tal como es bien conocido. Además, la cantidad de comonomero tiene efecto en los valores de  $MFR$ .

Los polímeros hechos por los catalizadores de la invención son útiles en todos los tipos de artículos finales tales como tubos, películas (películas fundidas, sopladas o de BOPP), fibras, artículos moldeados (por ejemplo artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, artículos rotomoldeados), recubrimientos de extrusión, etcétera.

La invención se ilustrará ahora por medio de referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Ensayos analíticos: métodos de medición:

##### Análisis de ICP

El análisis elemental de un catalizador se llevó a cabo tomando una muestra sólida de masa  $M$ , enfriando sobre hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta un valor conocido,  $V$ , disolviendo en ácido nítrico ( $HNO_3$ , 65 %, 5 % de  $V$ ) y agua desionizada (DI) recientemente (5 % de  $V$ ). La solución se agregó luego ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de  $V$ ), se diluyó con agua DI hasta el volumen final,  $V$ , y se dejó para estabilizarse durante dos horas. Se corrió el análisis a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica - plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Thermo Elemental iCAP 6300 el cual fue calibrado utilizando un blanco (una solución de  $HNO_3$  al 5 %, HF al 3% en agua DI), y 6 estándares de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, con 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de Hf y Zr en soluciones de  $HNO_3$  al 5%, HF al 3% en agua DI.

Inmediatamente antes del análisis se recalcula la pendiente de calibración ('resloped') usando el blanco y un estándar de 100 ppm de Al, 50 ppm de Hf, Zr, una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm de Hf, Zr en una solución de  $HNO_3$  al 5%, HF al 3% en agua DI) se hace correr para confirmar el recálculo de la pendiente. La muestra de QC también se hace correr después de cada quinta muestra y al final de un conjunto de análisis programado.

El contenido de hafnio fue monitoreado usando las líneas de 282,022 nm y 339,980 nm y el contenido de zirconio usando la línea de 339,198 nm. El contenido de aluminio fue monitoreado por medio de la línea 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0-10 ppm (calibradas solamente hasta 100 ppm) y por medio de la línea 396,152 nm para las concentraciones de Al por encima de 10 ppm.

Los valores reportados en la tabla 4 son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y están relacionadas con el catalizador original introduciendo la masa original de la muestra y volumen de dilución en el software.

#### Análisis de DSC

La temperatura de fusión  $T_m$  y la temperatura de cristalización  $T_c$  fueron medidas en muestras de aproximadamente 5 mg con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Mettler-Toledo 822e, de conformidad con la ISO11357-3 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +225 °C a una velocidad de flujo de nitrógeno de 50 ml min<sup>-1</sup>. Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como los picos endotérmico y exotérmico, respectivamente en el segundo paso de calentamiento y en el paso de enfriamiento.

La calibración del instrumento se realizó con H<sub>2</sub>O, plomo, estaño, indio, de conformidad con ISO 11357-1. El error máximo en la temperatura por calibración fue de menos de 0,3 °C.

#### La velocidad de flujo de masa fundida

La velocidad de flujo de masa fundida (MFR) se determina de conformidad con ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la capacidad de flujo y, por lo tanto, la procesabilidad del polímero. Mientras más alta sea la velocidad de flujo de masa fundida, más baja es la viscosidad del polímero. La MFR se determina a 230°C y puede determinarse a cargas diferentes tales como 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) o 21,6 kg (MFR<sub>21</sub>).

#### Cuantificación de microestructura de homopolímeros de polipropileno mediante espectroscopia de RMN

La espectroscopia cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN) fue usada para cuantificar la isotacticidad y el contenido de regio-defectos de los homopolímeros de polipropileno. Los espectros cuantitativos de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN registrados en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que opera a 400,15 y 100,62 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizado para <sup>13</sup>C, usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-d<sub>2</sub> (TCE-d<sub>2</sub>). Esta configuración fue seleccionada principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Fue empleada una excitación de pulso sencillo estándar utilizando el esquema de desacoplamiento NOE y WALTZ16 bi-nivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 8192 (8k) transitorios por espectro. Fueron procesados espectros cuantitativos de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, integrados y determinadas las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas privativos de ordenador. Todos los desplazamientos químicos se referencian internamente a la señal de metilo de la pentada isotáctica mmmm a 21,85 ppm.

La distribución de tacticidad fue cuantificada por la integración de la región de metilo entre 23,6 y 19,7 ppm con corrección para cualquier sitio no relacionado con las estereo secuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). La isotacticidad de pentadas fue determinada mediante integración directa de la región metilo y reportada como la fracción molar o el porcentaje de pentada isotáctica mmmm con respecto a todas las pentadas estéricas, es decir [mmmm] = mmmm / suma de todas las pentadas estéricas. Cuando fueron corregidas las integrales apropiadas para la presencia de sitios que no estaban directamente asociados con las pentadas estéricas.

Fueron observadas señales características que corresponden a regio inserción irregular de propeno (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). La presencia de propeno insertado secundario en forma de 2,1 eritro regio defectos fue indicada por la presencia de las dos señales metilo a 17,7 y 17,2 ppm y confirmada por la presencia de otras señales características. La cantidad de 2,1 eritro regio defectos fue cuantificada usando la integral promedio (e) de los sitios e6 y e8 observados a 17,7 y 17,2 ppm respectivamente, es decir  $e = 0.5 * (e6 + e8)$ . No fueron observadas señales características correspondientes a otros tipos de regio irregularidad (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). La cantidad de propileno (p) insertado principalmente fue cuantificada con base en la integral de todas las señales en la región metilo (CH<sub>3</sub>) desde 23,6 a 19,7 ppm poniendo atención para corregir otras especies incluidas en la integral que no están relacionadas con la inserción primaria y señales de inserción primarias excluidas de esta región tales como  $p = CH_3 + 2 * e$ . El contenido relativo de un tipo específico de regio defecto fue reportado como la fracción o porcentaje molar de dicho regio defecto con respecto a todas las formas observadas de inserción de propeno, es decir la suma de

todas las unidades de propeno insertadas primarias (1,2), secundarias (2,1) y terciarias (3,1), por ejemplo  $[21e] = e / (p + e + t + i)$ . La cantidad total de propeno insertado secundario en la forma de 2,1-eritro o 2,1-treo regio defectos fue cuantificada como la suma de todas las dichas unidades regio irregulares, es decir  $[21] = [21e] + [21t]$ .

## 5 Cuantificación de la microestructura del copolímero mediante espectroscopia RMN

Se usó espectroscopia cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución comonomérica de los copolímeros, específicamente los copolímeros de propeno-co-etileno. Los espectros cuantitativos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN fueron registrados en estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizada de  $^{13}\text{C}$  a 125°C usando casi nitrógeno para toda la neumática. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- $\text{d}_2$  (TCE- $\text{d}_2$ ) con acetilacetato de cromo (III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) dando lugar a una solución de 65 mM solution del agente de relajación en solvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Esta configuración fue elegida principalmente por la alta resolución y los espectros cuantitativos necesarios para la determinación exacta del contenido de etileno. Fue empleada excitación de pulso individual estándar sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retraso de reciclo de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de bi-nivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Fueron adquiridos en total 6144 (6k) transitorios por espectro. Fueron procesados espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN cuantitativos, integrados y las propiedades cuantitativas relevantes determinadas a partir de las integrales usando programas privativos de ordenador. Todos los desplazamientos químicos fueron referenciados indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió una referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

Se observaron señales características correspondientes a una inserción de propeno regio irregular (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).].

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules 17, 1984, 1950). El contenido de comonomero fue calculado como la fracción o porcentaje molar del etileno incorporado con respecto a todo el monómero en el copolímero usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157) mediante la integración de señales múltiples que barren todos los espectros de  $^{13}\text{C}$  espectral. Éste método de análisis fue elegido por su naturaleza robusta y su capacidad de representar la presencia de inserción de propeno regio irregular cuando se necesita. Las regiones integrales fueron ligeramente ajustadas para incrementar la aplicabilidad a través de todo el intervalo de contenidos de comonomero encontrados.

Para sistemas donde sólo fue observada la incorporación aislada de etileno (PPEPP), el método de Wang et. al. fue modificado para reducir la influencia de integrales de no cero usadas para cuantificar secuencias de comonomero de orden superior. En tales casos, el término para el contenido absoluto de etileno fue determinado con base solamente en  $E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$  o  $E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$  usando la misma notación que Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157). El término usado para el contenido absoluto de propileno (P) no fue modificado y la fracción molar de etileno fue calculada como  $[E] = E / (E + P)$ . El contenido de comonomero en porcentaje en peso fue calculado a partir de la fracción molar de la forma usual, es decir  $[E \% \text{ en peso}] = 100 * ([E] * 28,06) / (([E] * 28,06) + ((1-[E]) * 42,08))$ .

GPC: pesos moleculares promedio, distribución de peso molecular e índice de polidispersidad ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$ )

Fueron determinados los pesos moleculares promedio ( $M_w$ ,  $M_n$ ), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita mediante el índice de polidispersidad,  $PDI = M_w/M_n$  (en la cual  $M_n$  es el peso molecular promedio de número y  $M_w$  es el peso molecular promedio de peso) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de conformidad con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Fue usado un instrumento Waters GPCV2000 que estaba equipado con un detector de índice refractivo diferencial y un viscosímetro online, que tenía 2 columnas de gel x GMHXL-HT y 1 columna de gel x G7000HXL-HT TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L de 2,6-di ter-butil-4-metilfenol) en calidad de solvente A 140 °C y a una velocidad de flujo constante de 1 mL/min. 209,5 µL de solución de muestra fueron inyectados por análisis. El conjunto de columna fue calibrado usando calibración universal (de conformidad con ISO 16014-2:2003) con al menos 15 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink usadas para PS, PE y PP están de acuerdo con ASTM D 6474-99. Todas las muestras fueron preparadas disolviendo 0,5 – 4,0 mg de polímero en 4 mL (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo por máximo 3 horas a máximo 160°C con agitación suave, continua, antes de ensayar en el instrumento de GPC.

Contenido de etileno (FTIR C<sub>2</sub>)

El contenido de etileno fue medido mediante espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR) calibrada para resultados obtenidos mediante espectroscopia de <sup>13</sup>C RMN usando un método que representa la inserción de propeno regio-irregular. Al medir el contenido de etileno en polipropileno fue preparada una película delgada de la muestra (espesor de aproximadamente 0,220 a 0,250 mm) mediante prensado en caliente a 230 °C (precalentamiento de 5 minutos, prensado 1 minuto, enfriamiento (agua fría) de 5 minutos) usando una prensa Graseby Specac. Los espectros de FTIR de la muestra fueron registrados inmediatamente con un espectrómetro Nicolet Protégé 460 de este 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, barridos 64. El área del pico de absorción a 733 cm<sup>-1</sup> (línea de base desde 700 cm<sup>-1</sup> a 760 cm<sup>-1</sup>) y altura del pico de referencia a 809 cm<sup>-1</sup> (línea de base desde 780 cm<sup>-1</sup> a 880 cm<sup>-1</sup>) fueron evaluadas. El resultado fue calculado usando la siguiente fórmula

$$E_{\text{tot}} = a \times A/R + b$$

en la cual

A = área de pico de absorción a 733 cm<sup>-1</sup>

R = altura de pico de absorción a 809 cm<sup>-1</sup>

$$E_{\text{tot}} = \text{contenido de C}_2 \text{ (\% en peso)}$$

a, b son constantes de calibración determinadas por la correlación de estándares de calibración múltiple de un contenido de etileno conocido, determinado mediante espectroscopia de <sup>13</sup>C RMN a A/R.

El resultado fue reportado como un promedio de dos mediciones.

**Ejemplos**Productos químicos

Todos los productos químicos y reacciones químicas fueron tratados en una atmósfera de gas inerte usando técnicas de Schlenk y caja de guantes, con material de vidrio, jeringas, agujas o cánulas secados en estufa.

MAO se compró en Albermarle y se usó como una solución al 30% en peso en tolueno.

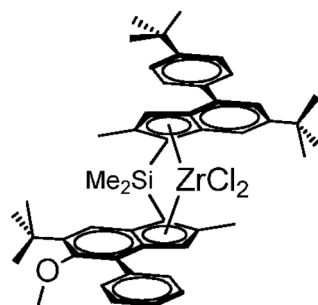
La mezcla de ésteres de acrilato de perfluoroalquiletilo (CAS 65605-70-1) que se usó como el tensioactivo fue comprada en la Cytonix Corporation, secada sobre tamices moleculares activados (2 veces) y desgasificada mediante burbujeo con argón antes de usarse.

Perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC, CAS 335-27-3) fue secado sobre tamices moleculares activados (2 veces) y desgasificado mediante burbujeo con argón antes de usarse.

Trietilaluminio fue comprado en Crompton y usado en forma pura. Hidrógeno es suministrado por AGA y purificado antes de usarse.

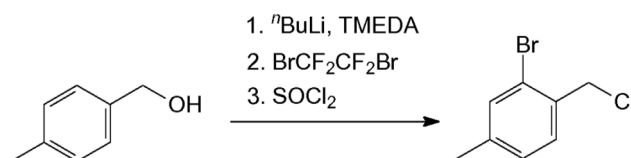
Propileno es suministrado por Borealis y adecuadamente purificado antes de usarse. HCl de 2 M, HCl de 12 M (Reachim, Rusia), gel de sílice 60 (40-63 um, Merck), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck), ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> virutas de magnesio (Acros), TsOH (Aldrich), nBuLi (Chemetall), n-hexano (Merck), fueron usados tal como se recibieron. Tolueno (Merck), THF (Merck), diclorometano (Merck), fueron mantenidos y destilados sobre una aleación de Na/K. Diclorodimetilsilano (Merck) fue destilado antes de usarse. CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> y CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Deutero GmbH) para experimentos de RMN fueron secados y mantenidos sobre CaH<sub>2</sub>. yoduro de metilo (Acros) 1-bromo-3,5-di-ter-butilbenceno (Aldrich) has sido usados tal como fue recibido. Cloruro de bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolio, es decir IPr(HCl), y (IPr)NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) fueron sintetizados tal como se describió en [Hintermann, L. Beilstein J. Org. Chem. 2007, 3, 1.] y [Matsubara, K.; Ueno, K.; Shibata, Y. Organometallics 2006, 25, 3422.], respectivamente. 4-Bromo-1-metoxi-2-metilindano fue obtenido tal como se describió en [Izmer, V.V.; Lebedev, A.Y.; Nikulin, M.V.; Ryabov, A.N.; Asachenko, A.F.; Lygin, A.V.; Sorokin, D.A.; Voskoboinikov, A.Z. Organometallics 2006, 25, 1217.].

Síntesis de dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-ter-butilfenil)-6-ter-butil-inden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil-inden-1-ilo) zirconio (Complejo CMC1 - comparativo)



La nueva síntesis y caracterización del 7-(4-ter-butilfenil)-2,5-dimetil-1H-indeno conocido se describe a continuación:

# 5 2-Bromo-1-(clorometil)-4-metilbenceno

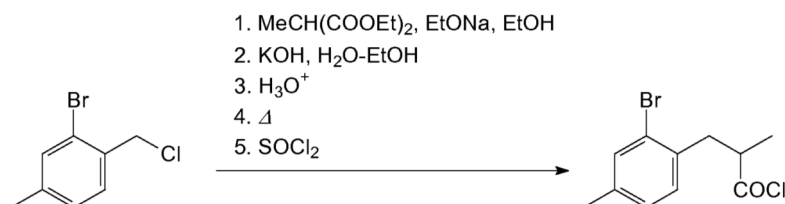


280  $\mu\text{L}$  (0,70 mol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos fueron adicionados gota a gota a temperatura ambiente a una mezcla vigorosamente agitada de 42,7 g (0,35 mol) de alcohol 4-metilbencílico y 58,1 g (0,50 mol) de TMEDA en 700 ml de n-hexano. La solución resultante se sometió a reflujo durante 12 horas, luego se enfrió a  $-78^\circ\text{C}$ , y 137 g (0,52 mol) de 1,2-dibromoperfluoroetano fueron a esta temperatura. Se dejó que la mezcla resultante se calentara a temperatura ambiente y se removió por 10 horas seguido de un enfriamiento con agua (500 ml). La capa orgánica fue separada, lavada 3 x 200 ml de agua, secadas sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , y luego evaporada hasta sequedad. El residuo disuelto en 600 ml de diclorometano fue tratado con 60 ml de cloruro de tionilo. Esta mezcla fue agitada por una noche, fue destilado un exceso de cloruro de tionilo a presión atmosférica. El residuo fue destilado al vacío, punto de ebullición  $77-85^\circ\text{C}/5\text{ mm Hg}$ . Rendimiento 59,0 g (42%) del compuesto del título.

Cálc. anal. para  $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrCl}$ : C, 43,77; H, 3,67. Encontrado: C, 43,90; H, 3,49.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,41 (s, 1H, 3-H), 7,34 (d,  $J = 7,7\text{ Hz}$ , 1H, 5-H), 7,11 (d,  $J = 7,7\text{ Hz}$ , 1H, 6-H), 4,67 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2,32 (s, 3H, Me).

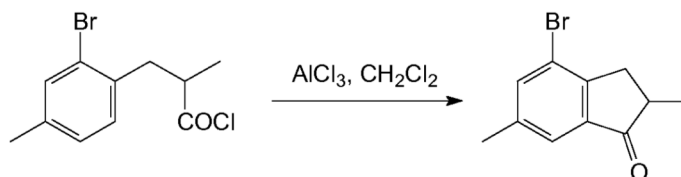
# Cloruro de 3-(2-bromo-4-metilfenil)-2-metilpropanoilo



26,2 g (0,150 mol) de metilmalonato de dietilo fue adicionado a una solución de etoxi óxido de sodio (preparadas de 3,50 g de sodio metálico y 120 ml de etanol seco). Esta mezcla fue agitada por 15 min, luego fueron adicionados 59,0 g (0,150 mol) de 2-bromo-1-(clorometil)-4-metilbenceno gota a gota agitando vigorosamente a una velocidad tal que se mantenga un reflujo suave. Esta mezcla fue sometida a reflujo durante 2 h y luego enfriada a temperatura ambiente. Fue agregada una solución de 30 g de KOH en 80  $\mu\text{L}$  de agua. Esta mezcla fue sometida a reflujo durante 4 h para saponificar el éster formado. El etanol y agua fueron destilados hasta que la temperatura alcanzó  $95^\circ\text{C}$ , y 1000 ml de agua y luego fueron adicionados 12 M HCl (hasta pH 1) al residuo. El ácido metilmalónico sustituido precipitado fue filtrado, lavado con 2 x 100 ml de agua. El ácido 3-(2-bromo-4-metilfenil)-2-metilpropanoico crudo fue obtenido como un aceite marrón después de la tres carboxilación de este ácido metilmalónico sustituido a  $180^\circ\text{C}$ . Una mezcla de este ácido y 60 ml de  $\text{SOCl}_2$  fue agitada a temperatura ambiente durante 24 h, luego fue destilado un exceso de cloruro de tionilo a presión atmosférica. El producto fue destilado al vacío, punto de ebullición  $102-125^\circ\text{C}/5\text{ mm Hg}$ . Rendimiento 25,8 g (62%).

Cálc. anal. para  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrClO}$ : C, 47,94; H, 4,39. Encontrado: C, 48,25; H, 4,61.

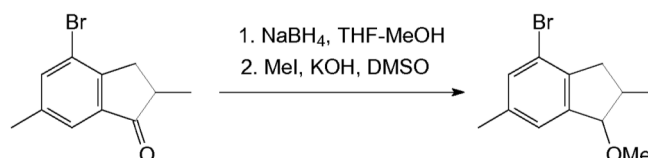
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,38 (s, 1H, 3-H), 7,10 (d,  $J = 7,7\text{ Hz}$ , 1H, 6-H), 7,04 (d,  $J = 7,7\text{ Hz}$ , 5-H), 3,34-3,21 (m, 2H,  $\text{CHH}'\text{CHMeCOCl}$  y  $\text{CH}_2\text{CHMeCOCl}$ ), 2,81 (dd,  $J = 13,2\text{ Hz}$ ,  $J = 6,8\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CHH}'\text{CHMeCOCl}$ ), 2,30 (s, 3H, 4-Me), 1,30 (d,  $J = 6,7\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{CHMeCOCl}$ ).

4-Bromo-2,6-dimetilindan-1-ona

- 5 Una solución de 25,8 g (93,6 mmol) de cloruro de 3-(2-bromo-4-metilfenil)-2-metilpropanoilo en 50 ml de diclorometano se adicionó gota a gota a una suspensión agitada de 15,6 g (117 mmol, 1,25 eq.) de  $\text{AlCl}_3$  en 120 ml de diclorometano a  $+5^\circ\text{C}$ . Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente y luego vertida sobre 100 g de hielo machacado. La capa orgánica fue separada y la capa acuosa fue extraída con 2 x 75 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue lavado con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  acuoso, secados sobre  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pasado a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ), y luego evaporada hasta sequedad. Este procedimiento dio 22,5 g (99%) de 4-bromo-2,6-dimetilindan-1-ona que luego siguió usándose sin purificación adicional.

Cálc. anal. para  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}$ : C, 55,25; H, 4,64. Encontrado: C, 55,49; H, 4,74.

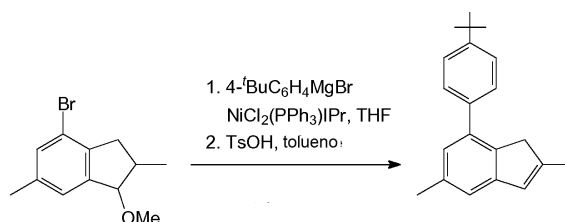
- 15  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,55 (s, 1H, 7-H), 7,45 (s, 1H, 5-H), 3,26 (dd,  $J = 17,4$  Hz,  $J = 8,0$  Hz, 1H, 3-H), 2,76-2,67 (m, 1H, 2-H), 2,57 (dd,  $J = 17,4$  Hz,  $J = 3,7$  Hz, 3'-H), 2,38 (s, 3H, 6-Me), 1,31 (d,  $J = 7,5$  Hz, 3H, 2-Me).

1-Metoxi-2,6-dimetil-4-bromo-indano

- 20 A una mezcla de 22,5 g (ca. 94 mmol) de 2,6-dimetil-4-bromo-indan-1-ona y 5,32 g (141 mmol) de  $\text{NaBH}_4$  en 200 ml de THF fueron adicionados 100 ml de metanol gota a gota agitando vigorosamente por 7 h a  $0-5^\circ\text{C}$ . Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente y luego adicionada a 1 l de agua fría. La mezcla resultante fue acidificada con HCl de 2 M a pH 5 y luego extraída con 3 x 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue secado sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y evaporado hasta sequedad. A una solución del residuo en 200 ml de DMSO fueron adicionados 24,0 g (428 mmol) de KOH y 30,0 g (211 mmol) de MeI. Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego la solución fue decantada de un exceso de KOH. Esta última fue lavada con 2 x 150 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada fue lavada con 2000 ml de agua. La capa orgánica fue separada y la capa acuosa fue extraída adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue lavado con 5 x 1000 ml de agua, secado sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pasado a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ), y el eluido fue evaporado hasta sequedad. Este procedimiento dio 23,5 g (98%) del producto del título como un líquido ligeramente amarillento.

- 35 Cálc. anal. para  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}$ : C, 56,49; H, 5,93. Encontrado: C, 56,64; H, 5,80.

- 40  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,24 (s, 1H, 5-H de anti-isómero), 7,23 (s, 1H, 5-H de syn-isómero), 7,11 (s, 1H, 7-H de anti-isómero), 7,10 (s, 1H, 7-H de syn-isómero), 4,54 (d,  $J = 5,7$  Hz, 1H, 1-H de syn-isómero), 4,40 (d,  $J = 4,3$  Hz, 1H, 1-H de anti-isómero), 3,45 (s, 3H, OMe de anti-isómero), 3,41 (s, 3H, OMe de syn-isómero), 3,17 (dd,  $J = 16,2$  Hz,  $J = 7,6$  Hz, 1H, 3-H de anti-isómero), 2,93-2,86 (m, 1H, 3-H de syn-isómero), 2,66-2,59 (m, 2H, 3-H' y 2-H de syn-isómero), 2,54-2,45 (m, 1H, 2-H de anti-isómero), 2,39 (dd,  $J = 16,2$  Hz,  $J = 5,3$  Hz, 1H, 3-H' de anti-isómero), 2,32 (s, 6H, 6-Me de syn- y anti-isómero), 1,16 (d,  $J = 7,1$  Hz, 2-Me de anti-isómero), 1,07 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2-Me de syn-isómero).

2,5-Dimetil-7-(4-ter-Butilfenil)-1H-indeno

0,78 g (1,0 mmol, 1,1 mol.%) de  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$  y una solución de 23,5 g (92,1 mmol) de 1-metoxi-2,6-dimetil-4-bromoindano en 50 ml de THF fueron adicionados a una solución de bromuro de 4-ter-butilfenilmagnesio obtenido a

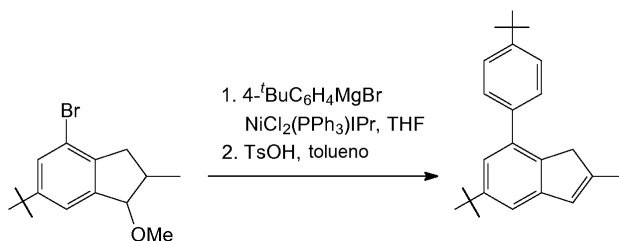
partir de 42,6 g (0,200 mol) de 1-bromo-4-ter-butilbenceno y 7,00 g (0,288 mol, 1,44 eq.) de virutas de magnesio en 250 ml de THF. Un reflujo moderado ocurrió después de calentar suavemente la mezcla de reacción, lo cual cesó después de los siguientes 3 minutos. Esta mezcla fue sometida a reflujo durante 0,5 horas. Finalmente fueron adicionados 1000 ml de HCl al 10% y el producto fue extraído con 500 ml de diclorometano. La capa orgánica fue separada, la capa acuosa fue extraída con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue evaporado hasta la sequedad para dar aceitoso ligeramente verdoso. El metoxi-indano sustituido con arilo fue aislado mediante cromatografía flash sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexanos-diclorometano = 3:1, vol., luego diclorometano). A la solución de este producto en 350 ml de tolueno fueron adicionados 0,5 g de TsOH. La mezcla resultante fue sometida a reflujo usando un cabezal Dean-Stark por 20 min, luego fue enfriada a temperatura ambiente, y lavada con 200 ml de  $\text{NaHCO}_3$  acuoso al 10%. La capa orgánica fue separada, la capa acuosa fue extraída con 2 x 75 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada fue pasada a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) y luego evaporada hasta sequedad. Este procedimiento dio 25,4 g (99%) del producto del título en forma de un aceite amarillo.

Cálc. anal. para  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}$ : C, 91,25; H, 8,75. Encontrado: C, 91,42; H, 8,89.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,44 (m, 4H, 2,3,5,6-H en  $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ ), 7,04 (s, 1H, 6-H en indenilo), 6,96 (s, 1H, 4-H en indenilo), 6,46 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,35 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,39 (s, 3H, 5-Me en indenilo), 2,10 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,36 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$  en  $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ ).

#### Procedimiento alternativo:

##### 5-ter-Butil-7-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-indeno

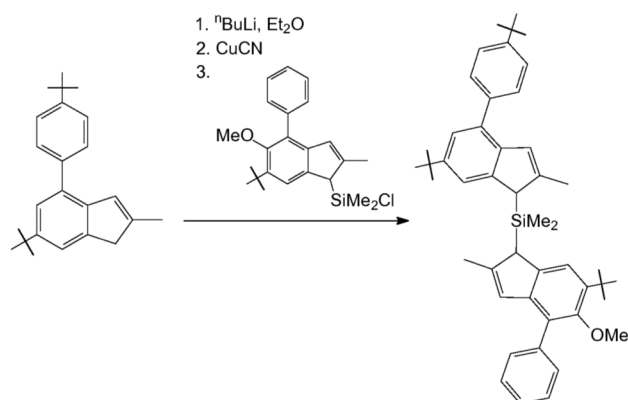


A una solución de bromuro de 4-ter-butilfenilmagnesio obtenido a partir de 43,1 g (0,202 mol) de 1-bromo-4-ter-butilbenceno y 7,60 g (0,313 mol, 1,55 eq) de virutas de magnesio en 300 ml de THF fueron adicionados 0,70 g (0,90 mmol, 0,45 mol.%) de  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$  y una solución de 60,0 g (0,202 mol) de 4-bromo-6-ter-butil-1-metoxi-2-metilindano en 50 ml de THF. Un reflujo moderado ocurrió después de calentar suavemente la mezcla de reacción, lo cual cesó después de los siguientes 3 minutos. Esta mezcla fue sometida a reflujo durante 0,5 h, y fueron adicionados 1000  $\text{cm}^3$  de HCl al 10%. El producto crudo fue extraído con 500 ml de diclorometano. La capa orgánica fue separada, la capa acuosa fue extraída adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue evaporada hasta sequedad para dar un líquido aceitoso ligeramente verdoso. El líquido fue disuelto en 500 ml de tolueno, y luego se adicionó 1,0 g de TsOH. La solución obtenida fue sometida a reflujo usando un cabezal Dean-Stark por 25 min. La mezcla resultante fue lavado con 200 ml de  $\text{NaHCO}_3$  acuoso al 10%. La capa orgánica fue separada, la capa acuosa fue extraída con 2 x 75 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue evaporado hasta sequedad, el residuo fue disuelto en 500 ml de diclorometano, y la solución formada fue pasada a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ). El eluido obtenido fue evaporado hasta sequedad para dar un producto crudo ligeramente amarillento que luego fue destilado al vacío para dar 49,2 g (77%) del producto del título, punto de ebullición 190-210°C/5 mm Hg.

Cálc. anal. para  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ : C, 90,51; H, 9,49. Encontrado: C, 90,63; H, 9,33.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,49 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H, 2,6-H en  $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ ), 7,45 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H, 3,5-H en  $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ ), 7,29 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H, 6-H en indenilo), 7,18 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H, 4-H en indenilo), 6,51 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,36 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,12 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,38 (s, 9H, 5- $^t\text{Bu}$  en indenilo), 1,37 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$  en  $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ ).

##### [6-ter-Butil-4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il][6-ter-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il]dimetilsilano

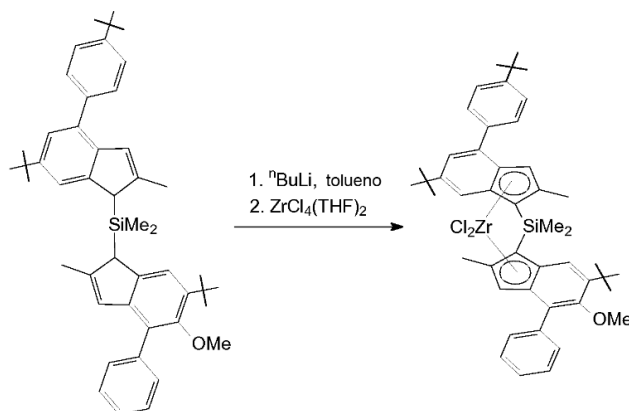


A una solución de 10,4 g (32,7 mmol) de 5-ter-butil-7-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-indeno en 200 ml de éter fueron  
 5 adicionados 13,1 ml (32,8 mmol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos en una porción a -40°C. Esta mezcla fue agitada por  
 una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a -40°C, y fueron adicionados 180 mg de CuCN. La mezcla  
 resultante fue agitada por 1 h a -20°C, luego enfriada a -40°C, y se adicionó en una porción una solución de 12,6 g  
 (32,7 mmol) de (6-ter-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano en 150 ml de éter. La mezcla  
 10 formada fue agitada por una noche a temperatura ambiente, y luego fueron adicionados 0,5 ml de agua. Esta  
 solución fue filtrada a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 µm) la cual fue lavada adicionalmente con  
 diclorometano (50 ml, luego 2 x 20 ml). El eluido orgánico combinado fue evaporado hasta sequedad, y el residuo  
 fue secado al vacío. Este procedimiento dio 22,8 g de [6-ter-butil-4-(4-terbutilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il](6-ter-butil-5-  
 metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il)dimetilsilano (con evidencia en espectroscopia de RMN, >90% de pureza como  
 una mezcla 3:1 aproximadamente de diastereoisómeros) que fue usada más adelante sin purificación adicional.

Cálc. anal. para  $C_{47}H_{58}OSi$ : C, 84,63; H, 8,76. Encontrado: C, 84,89; H, 8,94.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,55-7,30 (m), 6,79 (s), 6,71 (s), 6,47 (s), 6,39 (s), 3,66-3,63 (m), 3,24 (s), 2,18 (s), 2,15 (s), 2,06  
 (s), 1,99 (s), 1,44 (s), 1,43 (s), 1,40 (s), 1,39 (s), 1,37 (s), 1,36 (s), -0,10 (s), -0,10 (s), -0,16 (s), -0,18 (s).

Dicloruro de dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4'-ter-butilfenil)-6-ter-butil-inden-1-il](2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil-inden-  
 1-il)zirconio (CMC1)]



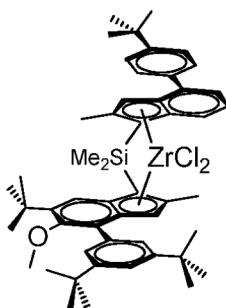
A una solución de 22,8 g (aproximadamente 32,7 mmol) de [6-ter-butil-4-(4'-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il](6-ter-  
 butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il)dimetilsilano (de >90% de pureza, tal como se ha descrito antes) en 300  
 ml de tolueno fueron adicionados en una porción 27,4 ml (68,5 mmol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos. Esta mezcla  
 fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego por 2 h a 80°C. La solución naranja-roja resultante fue  
 25 enfriada a -20°C, y fueron adicionados 12,9 g (34,2 mmol) de  $ZrCl_4(THF)_2$ . La mezcla de reacción fue agitada por 24  
 h, luego fueron adicionados 30 ml de THF y la mezcla formada fue agitada a 80°C por 3 h. Después de evaporar 50  
 30 ml de los disolventes, la solución resultante, calentada a 80 °C, fue filtrada a través de una frita de vidrio (G4), y el  
 filtrado fue evaporado hasta sequedad. Con evidencia en espectroscopia de RMN, el residuo es una mezcla de  
 aproximadamente 60 a 40 de anti- y syn-zirconocenos. Anti-zirconoceno puro fue obtenido por medio de  
 cristalizaciones de esta mezcla de tolueno-hexanos. Este procedimiento dio 9,38 g (35%) de anti-zirconoceno. La  
 35 asignación en los espectros de RMN fue hecha usando las siguientes abreviaturas:  $L^1$  por 6-ter-butil-4-(4-ter-  
 butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-ilo y  $L^2$  por 6-ter-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-ilo.

anti-Zirconoceno.

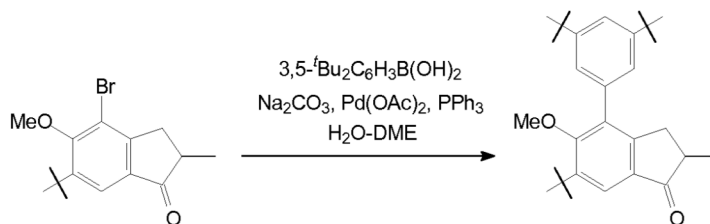
Cálc. anal. para  $C_{47}H_{56}Cl_2OSiZr$ : C, 68,25; H, 6,82. Encontrado: C, 68,45; H, 7,02.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,63-7,57 (m, 4H, 7-H en  $L^1$ , 7-H en  $L^2$  y 2,6-H en Ph), 7,53 (d,  $J = 6,5$  Hz, 2H, 2,6-H en  $C_6H_4^tBu$ ), 7,48-7,46 (m, 3H, 3,5-H en  $C_6H_4^tBu$  y 5-H en  $L^1$ ), 7,43-7,39 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,30 (t,  $J = 7,3$  Hz, 1H, 4-H en Ph), 6,95 (s, 1H, 3-H en  $L^1$ ), 6,57 (s, 1H, 3-H en  $L^2$ ), 3,39 (s, 3H, 2-Me en  $L^1$ ), 2,19 (s, 3H, 2-Me en  $L^2$ ), 1,39 (s, 9H, 6-tBu en  $L^2$ ), 1,34 (s, 9H, tBu en  $C_6H_4^tBu$ ), 1,32 (s, 3H, SiMeMe'), 1,31 (s, 9H, 6-tBu en  $L^1$ ), 1,31 (s, 3H, SiMeMe').

Síntesis de dicloruro de dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4'-ter-butilfenil)-inden-1-il] [2-metil-4-(3',5'-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-6-ter-butil-inden-1-il]zirconio (Complejo CMC2 - comparativo)



6-ter-Butil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona

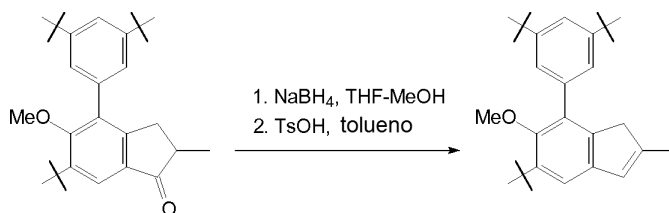


Una mezcla de 30,7g (98,6 mmol) de 4-bromo-6-terbutil-5-metoxi-2-metilindanona, 30,6 g (128 mmol) de ácido 3,5-di-ter-butilfenilborónico, 29,7 g (280 mmol) de  $Na_2CO_3$ , 1,35 g (5,92 mmol; 6 % molar) de  $Pd(OAc)_2$ , 3,15 g (11,8 mmol; 12 % molar) de  $PPh_3$ , 130 ml de agua, y 380  $\mu$ L de 1,2-dimetoxietano fue sometido a reflujo por 12 h. Más adelante, la mezcla de reacción fue apagada con agua, los disolventes fueron evaporados. El residuo fue disuelto en 500 ml de diclorometano, y esta solución fue lavada con 500 ml de agua. La capa orgánica fue separada, la capa acuosa fue extraída adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue secado sobre  $Na_2SO_4$ , luego evaporado hasta sequedad. El producto crudo, aislado del residuo usando cromatografía flash sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu$ m, hexanos-diclorometano = 2:1, vol.), fuera de cristalizado luego de n-hexano para dar 18,5 g (43%) de un sólido blanco.

Cálc. anal. para  $C_{29}H_{40}O_2$ : C, 82,81; H, 9,59. Encontrado: C, 83,04; H, 9,75.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,74 (s, 1H, 7-H en indan-1-ona), 7,41 (t,  $J = 1,6$  Hz, 1H, 4-H en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 7,24 (d,  $J = 1,6$  Hz, 2,6-H en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 3,24 (s, 3H, OMe), 3,17 (dd,  $J = 17,3$  Hz,  $J = 8,0$  Hz, 1H, 3-H en indan-1-ona), 2,64 (m, 1H, 2-H en indan-1-ona), 2,47 (dd,  $J = 17,3$  Hz,  $J = 3,7$  Hz, 1H, 3-H' en indan-1-ona), 1,43 (s, 9H, 6-tBu en indan-1-ona), 1,36 (s, 18H, tBu en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 1,25 (d,  $J = 7,3$  Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona).

5-ter-Butil-7-(3,5-di-ter-butilfenil)-6-metoxi-2-metil-1H-indeno



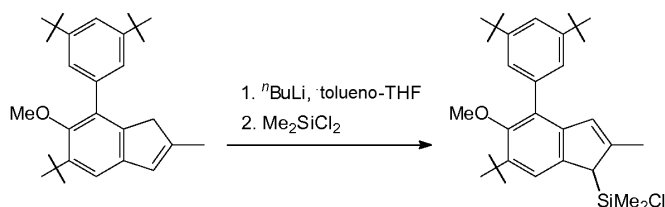
A una solución de 16,3 g (38,8 mmol) de 6-ter-butil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en 200 ml de THF enfriada a 5°C fueron adicionados 1,47 g (38,9 mmol) de  $NaBH_4$ . Más adelante fueron adicionados gota a gota

80  $\mu$ L de metanol a esta mezcla agitando vigorosamente por aproximadamente 7 h a 5°C. La mezcla resultante fue evaporada hasta sequedad, y el residuo fue tratado con 300 ml de diclorometano y 300 ml de HCl de 2 M. La capa orgánica fue separada, la capa acuosa fue extraída adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue evaporado hasta sequedad para dar un aceite incoloro. A una solución de este aceite en 250 ml de tolueno fueron adicionados 0,1 g de TsOH, esta mezcla fue sometida a reflujo con cabezal Dean-Stark por 15 min y luego enfriada a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución resultante fue lavada con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso al 10%. La capa orgánica fue separada, la capa acuosa fue extraída con 2 x 50 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue secado sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y luego pasado a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63  $\mu$ m). La capa de gel de sílice fue lavada adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluido orgánico combinado fue evaporado hasta sequedad para dar 15,7 g (99%) de un producto cristalino blanco que se usó más adelante sin purificación adicional.

Cálc. anal. para C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O: C, 86,08; H, 9,96. Encontrado: C, 86,26; H, 10,21.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7,36 (t, J = 1,8 Hz, 1H, 4H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 7,33 (d, J = 1,8 Hz, 2H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 7,21 (s, 1H, 4-H en indenilo), 6,44 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,17 (s, 3H, OMe), 3,14 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,06 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,44 (s, 9H, 5-tBu en indenilo), 1,35 (s, 18H, <sup>t</sup>Bu en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  150,4, 145,2 (dos resonancias), 141,7, 140,9, 140,6, 137,3, 132,5, 126,9, 124,0, 120,1, 116,9, 60,2, 43,0, 35,2, 34,9, 31,5, 31,0, 16,7.

[2-metil-4-(3',5'-di-ter-butilfenil)-6-ter-butil-5-metoxi-1H-inden-1-il]clorodimetilsilano

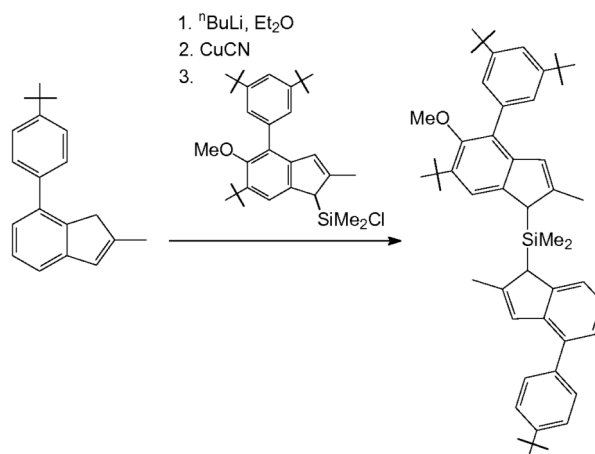


A una solución de 15,7 g (38,8 mmol) de 5-ter-butil-7-(3,5-di-ter-butilfenil)-6-metoxi-2-metil-1H-indeno en 200 ml de tolueno fueron adicionados 16,0 ml (40,0 mmol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa resultante fue agitada por 10 h, y luego 10 ml de THF se adicionó. Esta mezcla fue agitada por 2 h a 60°C, luego enfriada a -20°C, y fueron adicionados en una porción 25,0 g (194 mmol, 5 eq.) de diclorodimetilsilano. La solución resultante se sometió a reflujo por 2 h, luego se evaporó a aproximadamente  $\frac{3}{4}$  de su volumen, y se filtró a través de una frita de vidrio (G3). El precipitado fue lavado adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado fue evaporado hasta sequedad para dar 19,2 g (99%) de sólido blanco que fue usado más adelante sin purificación adicional.

Cálc. anal. para C<sub>31</sub>H<sub>45</sub>ClOSi: C, 74,88; H, 9,12. Encontrado: C, 75,12; H, 9,37.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7,38 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,36 (t, J = 1,6 Hz, 1H, 4-H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 7,33 (d, J = 1,6 Hz, 2H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 6,49 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,54 (s, 1H, 1-H en indenilo), 3,17 (s, 3H, OMe), 2,19 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,44 (s, 9H, 6-tBu en indenilo), 1,36 (s, 18H, <sup>t</sup>Bu en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 0,45 (s, 3H, SiMeMe'), 0,18 (s, 3H, SiMeMe').

[6-ter-Butil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1H-inden-1-il][4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il]dimetilsilano

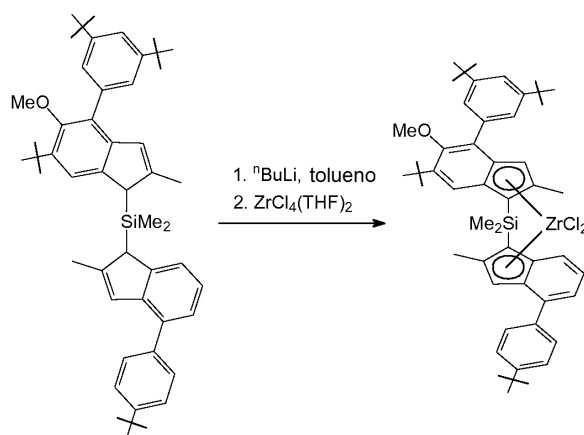


A una solución de 5,54 g (21,1 mmol) de 7-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-indeno en 150 ml de éter fueron adicionados en una porción 8,50 ml (21,3 mmol) de nBuLi de 2.5 M en hexanos a -40°C. Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a -40°C, y fueron adicionados 190 mg de CuCN. La mezcla resultante fue agitada por 1 h a -20°C, luego enfriada a -40°C, y fue adicionada en una porción una solución de 10,5 g (21,1 mmol) de [6-ter-butil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1H-inden-1-il](cloro)dimetilsilano en 150 ml de éter. Más adelante, esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego fueron adicionados 0,5 ml de agua. Esta solución fue filtrada a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 µm) que adicionalmente fue lavada con 2 x 75 ml de diclorometano. El eluido combinado fue evaporado hasta sequedad y el residuo fue triturado con 70 ml de n-hexano. La suspensión obtenida fue filtrada en una frita de vidrio, el precipitado fue lavado con 30 ml de n-hexano y secado al vacío para dar un polvo blanco. Adicionalmente, la solución madre fue evaporada hasta un volumen pequeño. La suspensión formada fue filtrada a través de una frita de vidrio (G3), y el precipitado fue lavado con 2 x 15 ml de n-hexano y luego secado al vacío. Una vez más, la solución madre fue evaporada para dar un aceite amarillento que fue re cristalizado a -30°C por dos meses. Los cristales precipitados de esta solución fueron recogidos y secados al vacío. Por lo tanto, se aislaron 12,2 g (80%) del producto del título. La asignación en los espectros de RMN fue hecha usando las siguientes abreviaturas: L<sup>1</sup> por 4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-ilo y L<sup>2</sup> por 6-ter-butil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1H-inden-1-ilo.

Cálc. anal. para C<sub>51</sub>H<sub>66</sub>OSi: C, 84,70; H, 9,20. Encontrado: C, 84,91; H, 9,35.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,48-7,46 (s, 5H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu y 2,4,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 7,38 (s, 3H, 3,5-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu y 7-H en L<sup>2</sup>), 7,34 (d, J = 7,5 Hz, 1H, 7-H en L<sup>1</sup>), 7,24 (d, J = 7,5 Hz, 1H, 5-H en L<sup>1</sup>), 7,14 (t, J = 7,5 Hz, 1H, 6-H en L<sup>1</sup>), 6,80 (s, 1H, 3-H en L<sup>1</sup>), 6,51 (s, 1H, 3-H en L<sup>2</sup>), 3,71 (s, 1H, 1-H en L<sup>1</sup>), 3,68 (s, 1H, 1-H en L<sup>2</sup>), 3,20 (s, 3H, OMe), 2,18 (s, 3H, 2-Me en L<sup>1</sup>), 2,13 (s, 3H, 2-Me en L<sup>2</sup>), 1,44 (s, 9H, 6-tBu en L<sup>2</sup>), 1,39 (s, 9H, tBu en C<sup>6</sup>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 1,38 (s, 18H, tBu en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), -0,13 (s, 3H, SiMeMe'), -0,21 (s, 3H, SiMeMe').

Dicloruro de dimetilsilanodil[2-metil-4-(4-ter-butilfenil)-inden-1-il] [2-metil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-6-ter-butilinden-1-il]zirconio (CMC2)



A una solución de 10,3 g (14,2 mmol) de [6-ter-butil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1H-inden-1-il][4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il]dimetil-silano en 200 ml de tolueno (fue usada una solución ligeramente caliente debido a la baja solubilidad del ligando de acoplamiento inicial) fueron adicionados en una porción 11,4 ml (28,5 mmol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos. Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a -20°C, y fueron adicionados 5,37 g (14,2 mmol) de ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>. Esta mezcla fue agitada por 24 h, luego fueron adicionados 20 ml de THF. La mezcla formada fue agitada por 3 h a 80°C y luego fue evaporada a aproximadamente 150 ml. La mezcla resultante fue filtrada a través de una frita de vidrio (G4) a 80°C para dar, con evidencia en espectroscopia de RMN, una solución de aproximadamente 1 a 1 de anti- y syn-zirconocenos. Este filtrado fue evaporado luego a aproximadamente 10 ml, y luego fueron adicionados 100 ml de n-hexano. El precipitado formado de color naranja fue filtrado inmediatamente en una frita de vidrio (G4), lavado con 2 x 10 ml de n-hexano, y secado al vacío. Este procedimiento dio 2,10 g de syn-zirconoceno contaminado con 2% de anti-isómero. El filtrado fue evaporado hasta sequedad, y el residuo fue re cristalizado de n-hexano. Los cristales precipitados de esta solución fueron recogidos y secados al vacío para dar 3,52 g de una mezcla aproximada 1:1 de syn- y anti-zirconocenos. Adicionalmente fueron precipitados 1,46 g de una mezcla aproximada 1:10 de syn- y anti-zirconocenos precipitados después de una semana del filtrado a temperatura ambiente. El último producto fue re cristalizado de 25 ml de n-octano. Los cristales precipitados a temperatura ambiente fueron recogidos y secados al vacío para dar 0,75 g de anti-zirconoceno puro. La solución madre fue evaporada hasta 7 ml, luego el residuo fue calentado para disolver el precipitado formado. Los cristales precipitados de esta solución a temperatura ambiente fueron recogidos y secados al vacío para dar 490 mg de anti-zirconoceno contaminado con 8% de syn-isómero. La asignación en los espectros de RMN fue hecha usando las siguientes abreviaturas: L<sup>1</sup> por 4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-ilo y L<sup>2</sup> por 6-ter-butil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1H-inden-1-ilo.

anti-Zirconoceno.

Cálc. anal. para  $C_{51}H_{64}Cl_2OSiZr$ : C, 69,35; H, 7,30. Encontrado: C, 69,54; H, 7,49.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,63-7,61 (m, 3H, 7-H en  $L^1$  y 2,6-H en  $C_6H_4^tBu$ ), 7,51 (s, 1H, 7-H en  $L^2$ ), 7,47 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H, 3,5-H en  $C_6H_4^tBu$ ), 7,44 (br. s, 2H, 2,6-H en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 7,37 (d,  $J = 6,8$  Hz, 1H, 5-H en  $L^1$ ), 7,34 (t,  $J = 1,6$  Hz, 1H, 4-H en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 7,07 (dd,  $J = 8,5$  Hz,  $J = 6,9$  Hz, 1H, 6-H en  $L^1$ ), 7,01 (s, 1H, 3-H en  $L^1$ ), 6,62 (s, 1H, 3-H en  $L^2$ ), 3,35 (s, 3H, OMe), 2,25 (s, 3H, 2-Me en  $L^2$ ), 2,19 (s, 3H, 2-Me en  $L^1$ ), 1,40 (s, 9H, 6-tBu en  $L^2$ ), 1,34 (s, 9H, tBu en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 1,33-1,23 (m, tBu en  $C_6H_3^tBu_2$ , SiMeMe' y SiMeMe').

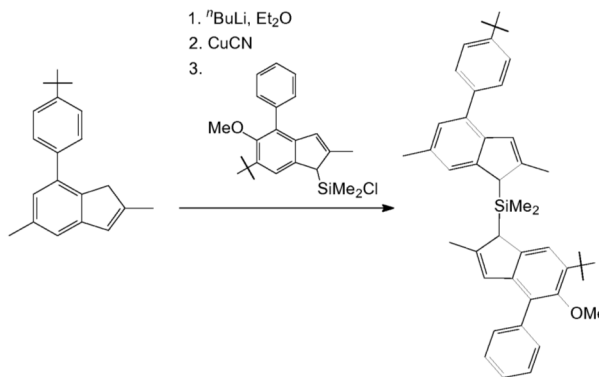
syn-Zirconoceno.

Cálc. anal. para  $C_{51}H_{64}Cl_2OSiZr$ : C, 69,35; H, 7,30. Encontrado: C, 69,33; H, 7,58.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,65 (d, 1H,  $J = 8,6$  Hz, 7-H en  $L^1$ ), 7,57 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H, 2,6-H en  $C_6H_4^tBu$ ), 7,52 (s, 1H, 7-H en  $L^2$ ), 7,47 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H, 3,5-H en  $C_6H_4^tBu$ ), 7,44 (br. s, 2H, 2,6-H en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 7,33 (t,  $J = 1,6$  Hz, 1H, 4-H en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 7,13 (d,  $J = 6,8$  Hz, 1H, 5-H en  $L^1$ ), 6,90 (s, 1H, 3-H en  $L^1$ ), 6,85 (dd,  $J = 8,6$  Hz,  $J = 6,8$  Hz, 1H, 6-H en  $L^1$ ), 6,50 (s, 1H, 3-H en  $L^2$ ), 3,14 (s, 3H, OMe), 2,44 (s, 3H, 2-Me en  $L^2$ ), 2,38 (s, 3H, 2-Me en  $L^1$ ), 1,44 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35-1,33 (m, 36H, 6-tBu en  $L^2$ , tBu en  $C_6H_4^tBu$  y tBu en  $C_6H_3^tBu_2$ ), 1,22 (s, 3H, SiMeMe').

Metalocenos de la invención 1 y 2 (MC1 y MC2)

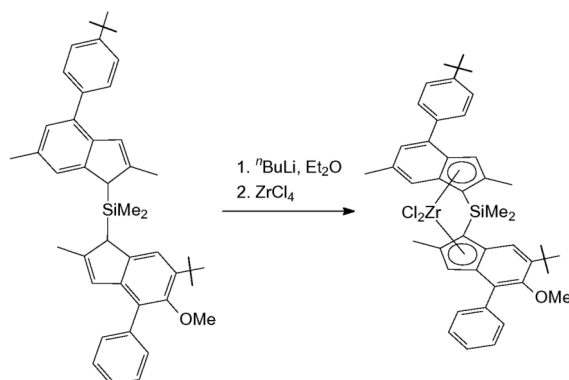
Los nuevos metalocenos dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-ter-butilfenil)-6-metilinden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butilinden-1-il)zirconio (complejo MC1) y dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-ter-butilfenil)-6-metilinden-1-il)(2-metil-4-(3',5'-diterbutilfenil)-5-metoxi-6-ter-butilinden-1-il)zirconio (complejo MC2) han sido sintetizados y aislados tal como sigue:

Síntesis de dicloruro de dimetilsilanodiil[2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)inden-1-il][2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butilinden-1-il]zirconio (Complejo MC1)[2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)-1H-inden-1-il](2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-il)dimetilsilano

Fueron adicionados en una porción 10,0 ml (25,0 mmol) de  $nBuLi$  de 2,5 M en hexanos a  $-40^\circ C$  a una solución de 6,92 g (25,0 mmol) de 2,5-dimetil-7-(4'-ter-butilfenil)-1H-indeno en 150 ml de éter. Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a  $-40^\circ C$ , y fueron adicionados 150 mg de  $CuCN$ . La mezcla resultante fue agitada por 1 h a  $-20^\circ C$ , luego enfriada a  $-40^\circ C$ , y fue adicionada en una porción una solución de 9,63 g (25,0 mmol) de (2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-il)clorodimetilsilano en 150 ml de éter. Más adelante, esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego fueron adicionados 0,5 ml de agua. La solución resultante fue filtrada a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63  $\mu m$ ) que fue lavada adicionalmente con 3 x 30 ml de diclorometano. El eluido orgánico combinado fue evaporado hasta sequedad, y el residuo fue secado al vacío. Este procedimiento dio 16,2 g (94%) del producto del título (de aproximadamente 90% de pureza como una mezcla aproximadamente de 60:40 de los estereoisómeros con evidencia en espectroscopia de RMN) que fue usada más adelante sin purificación adicional.

Cálc. anal. para  $C_{44}H_{52}OSi$ : C, 84,56; H, 8,39. Encontrado: C, 84,85; H, 8,58.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,53-7,42 (m), 7,37-7,32 (m), 7,20 (s), 7,15 (s), 7,09 (s), 6,79 (s), 6,74 (s), 6,46 (s), 6,43 (s), 3,69 (s), 3,67 (s), 3,65 (s), 3,63 (s), 3,25 (s), 3,23 (s), 2,40 (s), 2,18 (s), 2,10 (s), 2,06 (s), 1,44 (s), 1,42 (s), 1,39 (s), 1,38 (s), -0,10 (s), -0,16 (s), -0,18 (s), -0,19 (s).

Dicloruro de dimetilsilanodiil[2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)inden-1-il](2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butilinden-1-il)-zirconio (MC1)

Fueron adicionados en una porción 20,0 ml (50,0 mmol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos a una solución de 16,2 g (aproximadamente 25,0 mmol) de (2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-il)[2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)-1H-inden-1-il]dimetilsilano (preparado tal como se ha descrito antes) en 200 ml de éter enfriado a -30 °C. Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a -50 °C, y fueron adicionados 5,83 g (25,0 mmol) de ZrCl<sub>4</sub>. La mezcla de reacción fue agitada por 24 h y luego evaporada hasta sequedad. El residuo fue disuelto en 200 ml de tolueno caliente, y la suspensión resultante fue filtrada a través de una fritta de vidrio (G4) lo cual dio una solución que con evidencia en espectroscopia de RMN incluye una mezcla de aproximadamente 65 a 35 de anti- y syn-zirconocenos. El filtrado fue evaporado a 110 ml. Los cristales precipitados a temperatura ambiente fueron recogidos, lavados con 2 x 5 ml de una mezcla de tolueno y n-hexano (aproximadamente 1:1, vol.), luego 10 ml de n-hexano, y secados al vacío. Éste procedimiento dio 0,97 g de anti-zirconoceno contaminado con 2% de syn-isómero. La solución madre fue evaporada a 70 ml. Los cristales precipitados a temperatura ambiente fueron recogidos, lavados con 3 x 5 ml de tolueno, luego con 10 ml de n-hexano, y secados al vacío. Este procedimiento dio 4,75 g de anti-zirconoceno contaminado con 2% de syn-isómero. Por lo tanto, el rendimiento total del anti-zirconoceno objetivo fue de 5,72 g (29%). La solución madre fue evaporada a 30 ml. Se recogieron los cristales precipitados a temperatura ambiente, se lavaron con 2 x 5 ml de tolueno, luego con 5 ml de n-hexano, y se secaron al vacío. Este procedimiento dio 4,40 g (22 %) de syn-zirconoceno contaminado con 4% de anti-isómero. La solución madre fue evaporada hasta sequedad, y fueron adicionados 20 ml de n-hexano. Los cristales precipitados a temperatura ambiente fueron recogidos y secados al vacío. Este procedimiento dio 2,87 g de una mezcla de aproximadamente 4:3 de anti- y syn-zirconocenos. Por lo tanto, el rendimiento total de todos los zirconocenos aislados en esta síntesis fue de 13,0 g (66%). La asignación en espectros de RMN fue hecha usando las siguientes abreviaturas: L<sup>1</sup> por 2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)-1H-inden-1-ilo y L<sup>2</sup> por 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-ilo.

anti-Zirconoceno.

Cálc. anal. para C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>2</sub>OSiZr: C, 67,31; H, 6,42. Encontrado: C, 67,43; H, 6,44.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,62-7,60 (m, 4H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu y 2,6-H en Ph), 7,53 (s, 1H, 7-H en L<sup>2</sup>), 7,47-7,40 (m, 4H, 3,5-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu y 3,5-H en Ph), 7,37 (s, 1H, 7-H en L<sup>1</sup>), 7,32 (t, J = 7,4 Hz, 1H, 4-H en Ph), 7,24 (s, 1H, 5-H en L<sup>1</sup>), 7,96 (s, 1H, 3-H en L<sup>1</sup>), 6,58 (s, 1H, 3-H en L<sup>2</sup>), 3,39 (s, 3H, OMe), 2,36 (s, 3H, 6-Me en L<sup>1</sup>), 2,23 (s, 3H, 2-Me en L<sup>1</sup>), 2,18 (s, 3H, 2-Me en L<sup>2</sup>), 1,39 (s, 9H, tBu en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 1,33 (s, 9H, 6-tBu en L<sup>2</sup>), 1,32 (s, 3H, SiMeMe'), 1,30 (s, 3H, SiMeMe').

syn-Zirconoceno.

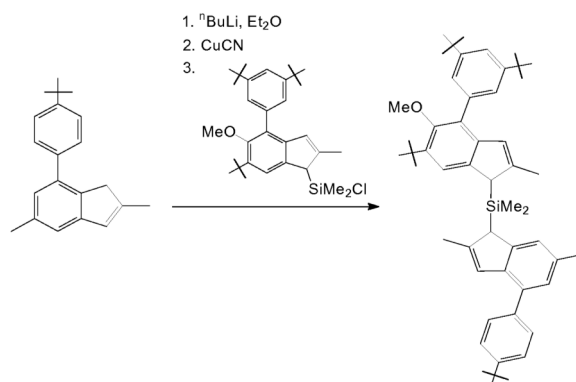
Cálc. anal. para C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>2</sub>OSiZr: C, 67,31; H, 6,42. Encontrado: C, 67,39; H, 6,62.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,60-7,58 (m, 4H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu y 2,6-H en Ph), 7,55 (s, 1H, 7-H en L<sup>2</sup>), 7,48-7,41 (m, 4H, 3,5-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu y 3,5-H en Ph), 7,38 (s, 1H, 7-H en L<sup>1</sup>), 7,32 (t, J = 7,4 Hz, 1H, 4-H en Ph), 7,04 (s, 1H, 5-H en L<sup>1</sup>), 7,90 (s, 1H, 3-H en L<sup>1</sup>), 6,50 (s, 1H, 3-H en L<sup>2</sup>), 3,22 (s, 3H, OMe), 2,43 (s, 3H, 6-Me en L<sup>1</sup>), 2,38 (s, 3H, 2-Me en L<sup>1</sup>), 2,32 (s, 3H, 2-Me en L<sup>2</sup>), 1,46 (s, 3H, SiMeMe'), 1,36 (s, 9H, tBu en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 1,34 (s, 9H, 6-tBu en L<sup>2</sup>), 1,22 (s, 3H, SiMeMe').

Dicloruro de rac-dimetilsilanodiil[2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)inden-1-il](2-metil-4-(3',5'-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-6-ter-butilinden-1-il)zirconio (complejo MC2)

[2-metil-4-(3',5'-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-il]clorodimetilsilano fue sintetizado tal como se describe para CMC2.

[2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)-1H-inden-1-il][2-metil-4-(3',5'-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-il] dimetilsilano

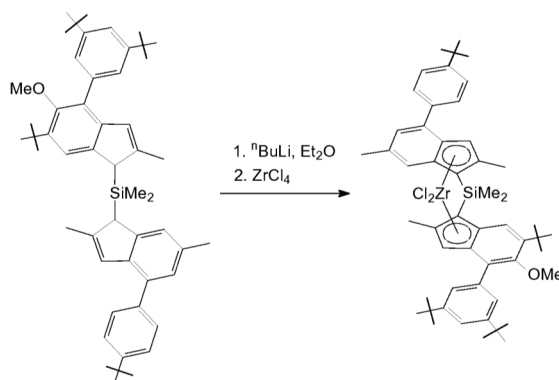


Fueron adicionados en una porción 7.0 ml (17.5 mmol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos a -40 °C a una solución de 4.81 g (17.4 mmol) de 2,5-dimetil-7-(4'-ter-butilfenil)-1H-indeno en 150 ml de éter. Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a -40 °C, y fueron adicionados 150 mg de CuCN. La mezcla resultante fue agitada por 1 h a -20 °C, luego enfriada a -40 °C, y fue adicionada en una porción una solución de 8.65 g (17.4 mmol) de [2-metil-4-(3',5'-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-il](cloro)dimetilsilano en 150 ml de éter. Más adelante esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego fueron adicionados 0.5 ml de agua. Esta solución fue filtrada a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 µm) que fue lavada adicionalmente con 3 x 30ml de diclorometano. El eluido orgánico combinado fue evaporado hasta sequedad, y el residuo fue secado al vacío. Este procedimiento dio 13.0 g (86%) de [2-metil-4-(3',5'-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-il][2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)-1H-inden-1-il]dimetilsilano (de aproximadamente 85% de pureza como una mezcla de aproximadamente 55:45 de los tres estereoisómeros con evidencia en espectroscopia de RMN) el cual fue usado más adelante sin purificación adicional.

Cálc. anal. para C<sub>52</sub>H<sub>68</sub>OSi: C, 84.72; H, 9.30. Encontrado: C, 85.07; H, 9.66.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.49-7.44 (m), 7.38-7.34 (m), 7.20 (s), 7.16 (s), 7.09 (s), 6.79 (s), 6.76 (s), 6.51 (s), 3.70-3.66 (m), 3.20 (s), 3.19 (s), 2.40 (s), 2.40 (s), 2.21 (s), 2.19 (s), 2.17 (s), 2.14 (s), 1.44 (s), 1.42 (s), 1.38-1.37 (m), -0.14 (s), -0.16 (s), -0.19 (s), -0.22 (s).

Dicloruro de dimetilsilanodiil[η<sup>5</sup>-6-ter-butil-4-(3,5-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-2-metilinden-1-il][η<sup>5</sup>-4-(4-ter-butilfenil)-2,6-dimetilinden-1-il]zirconio (MC2)



Fueron adicionados en una porción 14.0 ml (35.0 mmol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos a una solución de 13.0 g (aproximadamente 17.4 mmol) de [2-metil-4-(3',5'-di-ter-butilfenil)-5-metoxi-6-ter-butil-1H-inden-1-il][2,6-dimetil-4-(4'-ter-butilfenil)-1H-inden-1-il]dimetilsilano (preparado tal como se ha descrito antes) en 200 ml de éter enfriado a -30 °C. Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a -50 °C, y fueron adicionados 4.06 g (17.4 mmol) de ZrCl<sub>4</sub>. La mezcla de reacción fue agitada por 24 h y luego evaporada hasta sequedad. El residuo fue disuelto en 100 ml de tolueno caliente, y la suspensión resultante fue filtrada a través de una frita de vidrio (G4) para formar una solución que con evidencia en espectroscopia de RMN incluye una mezcla de aproximadamente 55 a 45 de anti- y syn-zirconocenos. El filtrado fue evaporado a 30 ml, y fueron adicionados 30 ml de n-hexano. Cristales precipitadas a temperatura ambiente fueron recogidos, lavados con 2 x 10 ml de una mezcla de tolueno-n-hexano (1:2, vol.), luego 10 ml de n-hexano, y secados al vacío. Este procedimiento dio 2.97 g de syn-zirconoceno contaminado con 4% de anti-isómero. La solución madre fue evaporada hasta sequedad, y fueron adicionados 40 ml de n-hexano. Cristales precipitados de esta solución a temperatura ambiente después de 3 h

fueron recogidos, lavados con 2 x 5 ml de n-hexano, y secados al vacío. Este procedimiento dio 0.30 g de syn-zirconoceno contaminado con 8% de anti-isómero. Cristales precipitados de la solución madre por una noche a temperatura ambiente fueron recogidos, lavados con 2 x 5 ml de n-hexano frío y secados al vacío. Este procedimiento dio 2.95 g (19%) de anti-isómero. La solución madre fue evaporada hasta sequedad, y fueron

5 adicionados 20 ml de n-hexano al residuo. Cristales precipitados de esta solución a temperatura ambiente fueron recogidos y secados al vacío. Este procedimiento dio 3.32 g de una mezcla aproximadamente de 6:5 de anti- y syn-zirconocenos. Por lo tanto, el rendimiento total de todos los zirconocenos aislados en esta síntesis fue de 9.54 g (61 %). La asignación en los espectros de RMN fue hecha usando las siguientes abreviaturas: L<sup>1</sup> por 2,6-

10 anti-Zirconoceno.

Cálc. anal. para C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>OSiZr: C, 69.60; H, 7.41. Encontrado: C, 69.82; H, 7.49.

15 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.61 (d, J = 8.4 Hz, 2H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 7.55 (br. s, 2H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 7.50 (s, 1H, 7-H en L<sup>2</sup>), 7.46 (d, J = 8.4 Hz, 2H, 3,5-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 7.37 (s, 1H, 7-H en L<sup>1</sup>), 7.35 (m, 1H, 4-H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 7.22 (s, 1H, 5-H en L<sup>1</sup>), 6.95 (s, 1H, 3-H en L<sup>1</sup>), 6.62 (s, 1H, 3-H en L<sup>2</sup>), 3.35 (s, 3H, OMe), 2.35 (s, 3H, 6-Me en L<sup>1</sup>), 2.23 (s, 3H, 2-Me en L<sup>1</sup>), 2.19 (s, 3H, 2-Me en L<sup>2</sup>), 1.40 (s, 9H, 6-tBu en L<sup>2</sup>), 1.34 (s, 9H, tBu en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 1.32 (s, 18H, tBu en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 1.30 (s, 3H, SiMeMe'), 1.29 (s, 3H, SiMeMe').

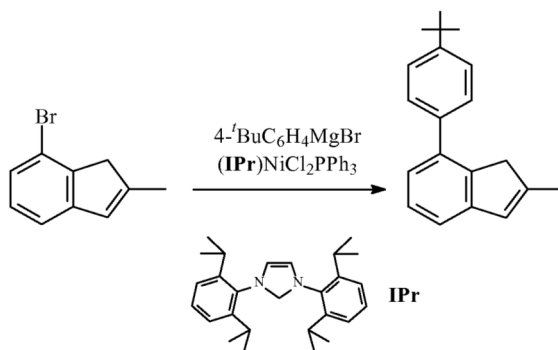
20 syn-Zirconoceno.

Cálc. anal. para C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>OSiZr: C, 69.60; H, 7.41. Encontrado: C, 69.84; H, 7.62.

25 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (d, J = 8.3 Hz, 2H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 7.55 (br. s, 2H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 7.52 (s, 1H, 7-H en L<sup>2</sup>), 7.47 (d, J = 8.3 Hz, 2H, 3,5-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 7.37 (s, 1H, 7-H en L<sup>1</sup>), 7.35 (s, 1H, 4-H en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>), 7.01 (s, 1H, 5-H en L<sup>1</sup>), 6.87 (s, 1H, 3-H en L<sup>1</sup>), 6.52 (s, 1H, 3-H en L<sup>2</sup>), 3.15 (s, 3H, OMe), 2.43 (s, 3H, 6-Me en L<sup>1</sup>), 2.39 (s, 3H, 2-Me en L<sup>1</sup>), 2.31 (s, 3H, 2-Me en L<sup>2</sup>), 1.45 (s, 3H, SiMeMe'), 1.36-1.34 (m, 36H, tBu en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu, tBu en C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> y 6-tBu en L<sup>2</sup>), 1.22 (s, 3H, SiMeMe').

30 Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil-indenilo)(2-metil-4-(4-ter-butilfenil)indenilo)zirconio (Metaloceno CMC3)

35 4/7-(4-ter-Butilfenil)-2-metil-3/1H-indeno



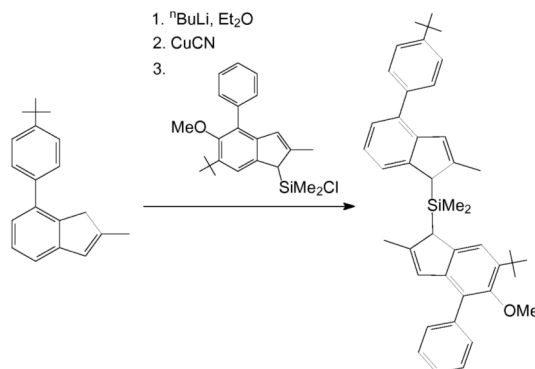
A una solución de 4-ter-butilfenilmagnesio bromuro obtenida de 110 g (0.518 mol) de 1-bromo-4-ter-butilbenceno y 12.6 g (0.518 mol) de virutas de magnesio en 500 ml de THF, fueron adicionados 0.65 g (0.83 mmol) de (IPr)NiCl<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub> y una solución de 77.6 g (0.371 mol) de 4/7-bromo-2-metil-3/1H-indeno en 50 ml de THF. Esta

40 mezcla fue agitada a reflujo por 30 min, y luego por 20 min a temperatura ambiente. Finalmente, fueron adicionados 150 ml de agua y luego 70 ml de HCl de 4 M. El producto fue extraído con 200 ml de éter y luego 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado fue secado sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pasado a través de una columna corta con gel de sílice 60, y evaporado hasta sequedad. Rectificación del residuo, punto de ebullición 163-171°C/5 mm Hg, dio

45 93.8 g (96%) de una mezcla de los indenos isoméricos en forma de un aceite viscoso amarillento que se cristaliza lentamente.

Cálc. anal. para C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>: C, 91.55; H, 8.45. Encontrado: C, 91.62; H, 8.52.

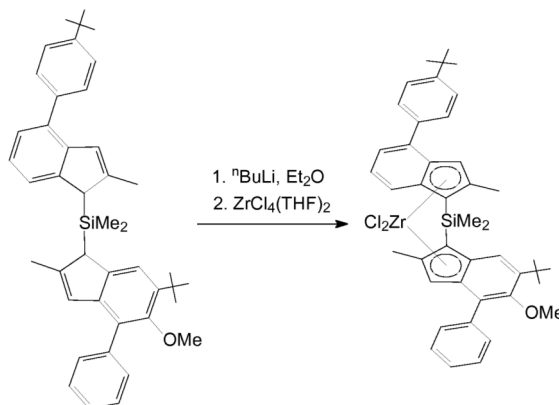
50 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> de ambos isómeros), 7.46 (m, 5- y 6-H en 4- y 7-aril-indenos), 7.40 (m, 7- y 4-H en 4- y 7-aril-indenos), 7.31 (m, 6- y 5-H en 4- y 7-aril-indenos), 6.88 (m, 3-H en 4/7-arilindeno), 6.68 (m, 3-H en 7/4-arilindeno), 3.55 (m, 1-CH<sub>2</sub> en 7/4-arilindeno), 3.49 (m, 1-CH<sub>2</sub> en 4/7-arilindeno), 2.28 (2-Me en 4/7-arilindeno), 2.27 (2-Me en 7/4-arilindeno), 1.54 (s, tBu en 4- y 7-arilindenos).

(6-ter-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il)[4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il]dimetilsilano

A una solución de 11.5 g (43.8 mmol) de 7-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-indeno en 300 ml de éter, fueron adicionados en una porción 17.0 ml (42.5 mmol) de nBuLi de 2,5 M en hexanos a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a  $-60^{\circ}\text{C}$ , y fueron adicionados 150 mg de CuCN. La mezcla resultante fue agitada por 1 h a  $-20^{\circ}\text{C}$ , luego enfriada a  $-70^{\circ}\text{C}$ , y fueron adicionados 16.2 g de (6-ter-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il)(cloro)-dimetilsilano (42.08 mmol) en 150 ml de éter. Más adelante, esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego fueron adicionados 0.5 ml de agua. Esta solución fue filtrada a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) que adicionalmente fue lavada con diclorometano. El eluido orgánico combinado fue evaporado hasta sequedad, y el aceite amarillento obtenido fue purificado mediante cromatografía flash en gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ; eluyente: hexano-diclorometano, desde 10:1 a 3:1, vol.). Este procedimiento dio 23.4 g (91%) del compuesto del título en forma de un vidrio amarillento.

Calculado analíticamente para  $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{OSi}$ : C, 84.54; H, 8.25%. Encontrado: C, 84.70; H, 8.33%.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.59-7.18 (m), 6.89 (m), 6.83 (m), 6.51 (m), 6.48 (m), 3.77 (m), 3.73 (m), 3.68-3.70 (m), 3.31 (s), 3.29 (s), 2.25 (s), 2.23 (s), 2.16 (s), 2.10 (s), 1.50 (s), 1.48 (s), 1.45 (s), 1.44 (s), 0.00 (s), -0.09 (s), -0.11 (s), -0.12 (s).

Dicloruro de anti- y syn- dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butil-indenilo)(2-metil-4-(4-ter-butil-fenil)indenilo)zirconio

A una solución de 15.3 g (25.0 mmol) de (6-ter-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il)[4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il]dimetilsilano en 300 ml de éter enfriado a  $-78^{\circ}\text{C}$ , fueron adicionados en una porción 20.0 ml (50.0 mmol) de nBuLi de 2,5 M in hexanos. Esta mezcla fue agitada por una noche a temperatura ambiente, luego enfriada a  $-60^{\circ}\text{C}$ , y fueron adicionados 9.43 g (25.0 mmol) de  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ . La mezcla resultante fue agitada por 24 h (se formó una solución de color naranja claro con una cantidad significativa de precipitado), luego evaporada hasta sequedad, y fueron adicionados 350 ml de tolueno. La solución resultante, calentada a  $80^{\circ}\text{C}$ , fue filtrada a través de una frita de vidrio (G4) para formar con evidencia en espectroscopia de RMN una mezcla de aproximadamente 1 a 1 de anti- y syn-zirconocenos. Cristales precipitados durante una noche de esta solución a temperatura ambiente fueron recogidos, lavados con 2 x 10 ml de tolueno frío, y secados al vacío. Este procedimiento dio 3.50 g de syn-zirconoceno puro como un polvo micro cristalino de color naranja claro. La solución madre fue evaporada a aproximadamente 100 ml. Los cristales precipitados durante una noche de esta solución a temperatura ambiente fueron recogidos, lavados con 10 ml de tolueno frío, y secados al vacío. Este procedimiento dio una cantidad adicional (4.10 g) de syn-zirconoceno puro. Por lo tanto, el rendimiento combinado de syn-zirconoceno puro fue de 7.60 g (39%) en forma de un polvo micro cristalino de color naranja claro. Cristales precipitados después de 3 días a

temperatura ambiente fueron recogidos, lavados con 10 ml de tolueno frío, y secados al vacío. Este procedimiento dio 2.95 g de anti-zirconoceno puro en forma de un polvo micro cristalino de color naranja claro. Se obtuvo una cantidad adicional de este producto de una manera similar de otra solución madre evaporada a aproximadamente 35 ml. Por lo tanto, el rendimiento combinado de anti-zirconoceno fue de 5.65 g (29%).

#### 5 anti-ICMC3

Calculado analíticamente para  $C_{43}H_{48}Cl_2OSiZr$ : C, 66.98; H, 6.27%. Encontrado: C, 67.00; H, 6.31%.

10  $^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.61-7.63 (m, 3H, 2,6-H en  $C_6H_4$  y 5-H en indenilo de I), 7.54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7.46-7.48 (m, 2H, 3,5-H en  $C_6H_4$  de I), 7.42 (m, 2H, 3,5-H en Ph de II), 7.37 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, 7-H en indenilo de I), 7.32 (m, 1H, 4-H en Ph de II), 7.09 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 1H, 6-H en indenilo de I), 7.02 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 6.57 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 3.39 (s, 3H, OMe), 2.25 (s, 3H, 2-Me en I), 2.17 (s, 3H, 2-Me en II), 1.39 (s, 9H, 6-tBu en II), 1.33 (s, 9H, 4-tBu en I), 1.31 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); donde I es 4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-ilo, II - 6-ter-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-ilo.

#### 15 syn-CMC3

Encontrado analíticamente: C, 66.12; H, 6.35%.

20  $^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.64 (m, 1H, 5-H en indenilo de I), 7.56-7.58 (m, 2H, 2,6-H en  $C_6H_4$  de I), 7.54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7.44-7.46 (m, 2H, 3,5-H en  $C_6H_4$  de I), 7.41 (m, 2H, 3,5-H en Ph de II), 7.30 (m, 1H, 4-H en Ph de II), 7.15 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, 7-H en indenilo de I), 6.91 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 6.87 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 1H, 6-H en indenilo de I), 6.47 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 3.20 (s, 3H, OMe), 2.44 (s, 3H, 2-Me en I), 2.37 (s, 3H, 2-Me en II), 1.44 (s, 3H, SiMeMe'), 1.34 (s, 9H, 6-tBu en II), 1.33 (s, 9H, 4-tBu en I), 1.22 (s, 3H, SiMeMe'); donde I es 4-(4-ter-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-ilo, II - 6-ter-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-ilo.

#### 25 Síntesis de catalizador - catalizador de la invención 1 - E1

30 Dentro de la caja de guantes fueron mezclados 80  $\mu$ L de solución de tensioactivo seca y desgasificada, con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejó para que reaccionara por una noche. El siguiente día fueron disueltos 59.8 mg del metaloceno MC1 (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 mL de la solución de MAO en otra botella de septo y se dejó agitar dentro de la caja de guantes.

35 Después de 60 minutos, se adicionaron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y 4 mL de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40mL de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador elevado (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 mL (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo-naranja y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. Luego la emulsión fue transferida por medio de un tubo de teflón de 2/4 a 100mL de PFC caliente a 90 °C, y fue agitada a 600rpm hasta completar la transferencia, luego la velocidad fue reducida a 300 rpm. Después de 40 agitar por 15 minutos, fue retirado el baño de aceite y el agitador fue apagado. El catalizador se dejó asentar en la parte superior de PFC y después de 45 minutos el disolvente fue vaciado por sifón. El catalizador rojo restante fue secado durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Fueron obtenidos 0.37 g de un polvo rojo.

#### 45 Catalizador de la invención 2 - E2

Dentro de la caja de guantes fueron mezclados 80  $\mu$ L de solución de tensioactivo, seca y desgasificada, con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejó reaccionar durante una noche. Al día siguiente fueron disueltos 68.35 mg del metaloceno MC<sub>2</sub> (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 mL de la solución de MAO en otra botella de septo y se dejó 50 agitar dentro de la caja de guantes.

Después de 60 minutos fueron adicionados sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y 4 ml de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador elevado (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 mL (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo-naranja y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600rpm. Luego la emulsión fue transferida por un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600rpm hasta que se completó la transferencia, luego se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de agitar durante 55 15 minutos, se retiró el baño de aceite y agitador se apagó. El catalizador se dejó asentar en la parte superior del PFC y después de 45 minutos el disolvente fue vaciado por sifón. El catalizador rojo restante fue secado durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Fueron obtenidos 0.41 g de un polvo rojo.

#### 60 Catalizador de comparación CE3:

Dentro de la caja de guantes fueron mezclados 80  $\mu$ L de solución de tensioactivo, seca y desgasificada, con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejó reaccionar durante una noche. Al día siguiente fueron disueltos 58.69 mg del 65

metaloceno CMC3 (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 mL de la solución de MAO en otra botella de septo y se dejó agitando dentro de la caja de guantes.

Después de 60 minutos, fueron adicionados sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y 4 ml de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador elevado (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 mL (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo-naranja y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600rpm. Luego la emulsión fue transferida a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y fue agitada a 600rpm hasta que la transferencia fue completada, luego la velocidad fue reducida a 300 rpm. Después de agitar durante 15 minutos el baño de aceite fue retirado y el agitador fue apagado. Se dejó el catalizador para asentarse en la parte superior de PFC y después de 45 minutos el disolvente fue vaciado por sifón. El catalizador rojo restante fue secado durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Fueron obtenidos 0.52 g de un polvo rojo.

#### Catalizador de comparación CE1:

Dentro de la caja de guantes fueron mezclados 80 µL de solución de tensioactivo, seca y desgasificada, con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejó reaccionar durante una noche. Al día siguiente fueron disueltos 62.86 mg del metaloceno CMC1 (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 mL de la solución de MAO en otra botella de septo y se dejó agitando dentro de la caja de guantes.

Después de 60 minutos fueron adicionados sucesivamente 1 mL de la solución de tensioactivo y los 4 mL de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de emulsificación de 50mL que contenía 40mL de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador elevado (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 mL (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo-naranja se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600rpm. Luego la emulsión fue transferida por medio de un tubo de teflón de 2/4 a 100mL de PFC caliente a 90 °C, y agitada a 600rpm hasta que la transferencia fue completada, luego la velocidad fue reducida a 300 rpm. Después de agitar durante 15 minutos se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. El catalizador fue dejado para sentarse en la parte superior de PFC y después de 45 minutos el solvente fue vaciado por sifón. El catalizador rojo restante fue secado durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Fueron obtenidos 0.42 g de un polvo rojo.

#### Catalizador de comparación CE2:

Dentro de la caja de guantes fueron mezclados 80 µL de solución de tensioactivo, seca y desgasificada, con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejó reaccionar por una noche. Al día siguiente fueron disueltos 67.13 mg del metaloceno CMC2 (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella de septo y fue dejada agitándose dentro de la caja de guantes.

Después de 60 minutos fueron adicionados sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador de elevación (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Se formó una emulsión de color rojo-naranja inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600rpm. Luego la emulsión fue transferida por medio de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y agitada a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, luego la velocidad fue reducida a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación fue retirado el baño de aceite y fue apagado el agitador. El catalizador fue dejado para asentarse en la parte superior de PFC y después de 45 minutos el solvente fue vaciado por sifón. El catalizador rojo restante fue secado durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Fueron obtenidos 0.49 g de un polvo rojo.

Tabla 3: Análisis por ICP de catalizadores no preparados

| Nombre de catalizador | Zr (%) | Al (%) | Al / Zr (molar) |
|-----------------------|--------|--------|-----------------|
| E1                    | 26.4   | 0.37   | 241             |
| E2                    | 26.6   | 0.34   | 264             |
| CE3                   | 18.9   | 0.24   | 266             |
| CE1                   | 23.9   | 0.32   | 252             |
| CE 2                  | 28.3   | 0.34   | 281             |

PolimerizacionesHomopolimerización

- 5 Las polimerizaciones fueron realizadas en un reactor de 5 l. Fueron alimentados 200 ml de trietilaluminio en calidad de barredor en 5 ml de pentano seco y desgasificado. La cantidad deseada de hidrógeno fue cargada luego (medida en mmol) y se alimentaron 1100 g de propileno líquido al reactor.

- 10 La temperatura fue ajustada a 20 °C. La cantidad deseada de catalizador (5 a 30 mg) en 5mL de PFC es descargada en el reactor con una sobrepresión de nitrógeno. Después de 5 minutos, la temperatura se aumenta a 70 °C por un período de 15 minutos. La polimerización se detiene después de 60 minutos descargando el reactor y lavando con nitrógeno antes de recoger el polímero.

- 15 La actividad del catalizador fue calculada con base en el período de 60 minutos según la siguiente fórmula:

$$\text{Actividad de catalizador (kg/gcat/h)} = \frac{\text{cantidad de polímero producido (kg)}}{\text{carga de catalizador (g)} \times \text{tiempo de polimerización (h)}}$$

Tabla 4: resultados de homopolimerización

| Catalizador | Ensa-<br>yo<br># | Cat.<br>(mg) | Tiempo<br>min | H <sub>2</sub><br>mmol | Rendi-<br>miento<br>de pol.<br>g | Act<br>cat<br>kg/g/h | MFR <sub>2</sub> (*)<br>o MFR <sub>21</sub><br>g/10min. | M <sub>w</sub><br>kg/mol | M <sub>w</sub> /<br>M <sub>n</sub> | T <sub>m</sub><br>(°C) | T <sub>c</sub><br>(°C) |
|-------------|------------------|--------------|---------------|------------------------|----------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|
| CE3         | 1                | 9.4          | 60            | 1.0                    | 114                              | <b>12.1</b>          | 4.6                                                     | 857                      | 2.6                                | 147.1                  | 105.8                  |
|             | 2                | 10.0         | 60            | 6.0                    | 298                              | <b>29.8</b>          | 31.0                                                    | 486                      | 2.3                                | 146.9                  | 107.9                  |

20

|     |    |      |    |      |     |             |        |     |     |       |       |
|-----|----|------|----|------|-----|-------------|--------|-----|-----|-------|-------|
| CE1 | 3  | 10.0 | 60 | 15.0 | 389 | <b>38.9</b> | 3.2 *  | 264 | 2.5 | 148.8 | 108.3 |
|     | 4  | 10.9 | 60 | 1.0  | 250 | <b>22.9</b> | 4.4    | 753 | 2.5 | 143.6 | 103.6 |
|     | 5  | 10.3 | 60 | 6.0  | 424 | <b>41.1</b> | 56.0   | 389 | 2.5 | 143.8 | 105.2 |
|     | 6  | 6.1  | 60 | 15.0 | 279 | <b>45.7</b> | 9.4 *  | 217 | 2.5 | 143.8 | 106.6 |
| CE2 | 7  | 12.7 | 60 | 1.0  | 209 | <b>16.4</b> | 5.4    | 711 | 2.7 | 151.5 | 109.1 |
|     | 8  | 10.0 | 60 | 6.0  | 309 | <b>30.9</b> | 43.0   | 418 | 2.7 | 151.6 | 110.5 |
|     | 9  | 10.0 | 60 | 15.0 | 410 | <b>41.0</b> | 5.0 *  | 270 | 2.6 | 152.3 | 110.9 |
| E1  | 10 | 10.3 | 60 | 1.0  | 340 | <b>33.0</b> | 3.0    | 847 | 2.3 | 147.1 | 107.2 |
|     | 11 | 9.1  | 60 | 6.0  | 530 | <b>58.3</b> | 39.0   | 441 | 2.1 | 147.7 | 107.9 |
|     | 12 | 5.8  | 60 | 15.0 | 368 | <b>63.5</b> | 0.81 * | 405 | 2.3 | 148.5 | 107.0 |
| E2  | 13 | 10.2 | 60 | 1.0  | 352 | <b>34.5</b> | 4.1    | 813 | 2.3 | 151.6 | 109.4 |
|     | 14 | 8.7  | 60 | 6.0  | 512 | <b>58.9</b> | 38.0   | 464 | 2.3 | 151.8 | 109.4 |
|     | 15 | 5.8  | 60 | 15.0 | 406 | <b>69.9</b> | 6.6 *  | 237 | 2.6 | 152.8 | 110.9 |

\* MFR<sub>2</sub> (g/10min)Polimerización aleatoria

- 25 Las polimerizaciones fueron realizadas en un reactor de 5 l. Se alimentaron 200 ml de trietilaluminio en calidad de barredor en 5 ml de pentano seco y desgasificado. La cantidad deseada de hidrógeno (6 mmol) fue cargada luego (medida en mmol) y se alimentaron 1100 g de propileno líquido al reactor. La cantidad deseada de etileno fue alimentada al reactor.

La temperatura fue ajustada a 30 °C. La cantidad deseada de catalizador (5 a 30 mg) en 5mL de PFC es descargada al reactor con una sobrepresión de nitrógeno. Luego la temperatura es incrementada a 70 °C por un período de 15 minutos. La polimerización se detiene después de 30 minutos descargando el reactor y lavando con nitrógeno antes de recoger el polímero.

5

Actividad del catalizador fue calculada con base en el período de 30 minutos de acuerdo con la siguiente fórmula:

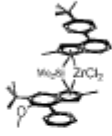
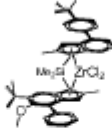
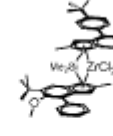
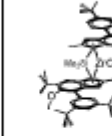
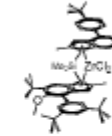
$$\text{Actividad de catalizador (kg/gcat/h)} = \frac{\text{cantidad de polímero producido (kg)}}{\text{Carga de catalizador (g) x tiempo de polimerización (h)}}$$

10

**Tabla 5**  
**Resultados de copolimerización aleatorios C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>**

| Catalizador | Test # | Cat. (mg) | Tiempo (min) | C <sub>2</sub> Alim. (g) | Rend. pol. (g) | Acat (kg/g/h) | MFR <sub>21</sub> (g/10min) | M <sub>w</sub> (kg/mol) | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | NMR C <sub>2</sub> (wt.-%) | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) |
|-------------|--------|-----------|--------------|--------------------------|----------------|---------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
| CE3         | 16     | 5.1       | 30           | 19.9                     | 149            | 58.5          | 18.0                        | 538                     | 2.4                            | 1.44                       | 135.2               | 98.7                |
|             | 17     | 10.0      | 30           | 40.2                     | 193            | 38.6          | 19.0                        | 516                     | 2.4                            | 3.34                       | 124.2               | 88.2                |
|             | 18     | 15.0      | 30           | 49.9                     | 236            | 31.4          | 21.0                        | 504                     | 2.6                            | 3.58                       | 119.3               | 83.1                |
| CE1         | 19     | 5.6       | 30           | 20.0                     | 210            | 74.9          | 42.0                        | 441                     | 2.3                            | 1.61                       | 132.0               | 95.5                |
|             | 20     | 9.4       | 30           | 40.0                     | 177            | 37.6          | 51.0                        | 430                     | 2.5                            | 3.31                       | 120.9               | 85.4                |
|             | 21     | 8.2       | 30           | 50.0                     | 150            | 36.5          | 36.0                        | 462                     | 2.4                            | 3.88                       | 115.7               | 79.7                |
| CE2         | 22     | 8.9       | 30           | 20.0                     | 280            | 63.0          | 41.0                        | 466                     | 2.3                            | 1.41                       | 139.0               | 99.5                |
|             | 23     | 8.9       | 30           | 40.0                     | 203            | 45.5          | 40.0                        | 471                     | 2.6                            | 2.86                       | 127.3               | 89.5                |
|             | 24     | 9.7       | 30           | 49.9                     | 173            | 35.6          | 41.0                        | 458                     | 2.6                            | 3.63                       | 121.3               | 83.6                |
| E1          | 25     | 8.7       | 30           | 19.9                     | 424            | 97.5          | 38.0                        | 448                     | 2.3                            | 1.35                       | 135.6               | 97.2                |
|             | 26     | 8.1       | 30           | 39.9                     | 258            | 63.6          | 27.0                        | 475                     | 2.4                            | 3.23                       | 123.7               | 86.9                |
| E2          | 27     | 8.2       | 30           | 19.9                     | 408            | 99.4          | 46.0                        | 437                     | 2.4                            | 1.52                       | 138.5               | 100.0               |
|             | 28     | 8.3       | 30           | 39.9                     | 280            | 67.5          | 52.0                        | 420                     | 2.5                            | 3.23                       | 126.2               | 88.5                |

Tabla 6: Resumen de los resultados de evaluación para los complejos nuevos MC en comparación con sus complejos comparativos análogos

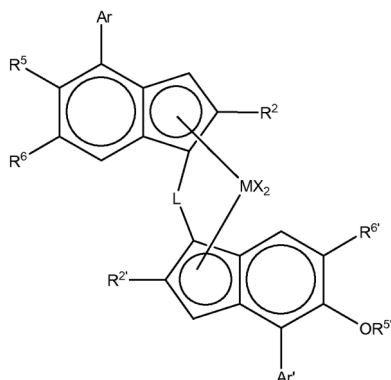
|                                                                                                                                                                                                                | CE3                                                                               | E1                                                                                | CE1                                                                               | CE2                                                                                 | E2                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Complejo MC                                                                                                                                                                                                    |  |  |  |  |  |
| Actividad (PP-h)*<br>(kg <sub>pp</sub> /g <sub>cat</sub> /h)                                                                                                                                                   | 30                                                                                | 58                                                                                | 41                                                                                | 31                                                                                  | 59                                                                                  |
| T <sub>m</sub> ** (°C)                                                                                                                                                                                         | 149                                                                               | 147                                                                               | 144                                                                               | 152                                                                                 | 152                                                                                 |
| M <sub>w</sub> capacidad ***<br>(kg/mol)                                                                                                                                                                       | Excelente (994)                                                                   | Excelente (847)                                                                   | Buena (753)                                                                       | Buena (711)                                                                         | Excelente (813)                                                                     |
| MFR <sub>21</sub> (1 mmol<br>H <sub>2</sub> )                                                                                                                                                                  | 1.6                                                                               | 3.0                                                                               | 4.4                                                                               | 5.4                                                                                 | 4.1                                                                                 |
| Estereoregularidad<br>( <i>mmmm</i> %)                                                                                                                                                                         | Alta (99.4)                                                                       | Alta (99.7)                                                                       | Alta (99.7)                                                                       | Alta (99.5)                                                                         | Alta (99.5)                                                                         |
| Regio-regularidad<br>(2,1e %)                                                                                                                                                                                  | Baja (1.2)                                                                        | Baja (1.2)                                                                        | Baja (1.7)                                                                        | Baja (0.9)                                                                          | Baja (0.8)                                                                          |
| MW depresión<br>en C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> copol.                                                                                                                                                       | modesta                                                                           | ninguna                                                                           | ninguna                                                                           | ninguna                                                                             | ninguna                                                                             |
| Actividad C <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> ***<br>(kg <sub>pp</sub> /g <sub>cat</sub> /h)                                                                                                                        | 58                                                                                | 97.5                                                                              | 74.9                                                                              | 63.0                                                                                | 99.4                                                                                |
| * 6 mmol (0.016 mol-%) H <sub>2</sub> , 60 min. polimerización , ** promedio de 3 corridas *** 1 mmol (0.009 mol-%) H <sub>2</sub> , 60 min. polimerización , **** 20g C <sub>2</sub> , 30 min. polimerización |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                     |                                                                                     |

- 5 Tal como se muestra en la tabla 6, los catalizadores de la invención muestran un balance excelente entre la actividad del catalizador, el peso molecular de PP y la temperatura de fusión de PP. en particular, el catalizador de la invención E1 es mucho más activo que los catalizadores comparativos CE3 o CE1, y el catalizador de la invención E2 es más activo en comparación con CE2. E2 en particular combina el mejor desempeño y tiene una actividad alta y produce PP con la temperatura de fusión relativamente alta de 152 °C.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un complejo asimétrico de fórmula (I)



en la cual

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado de  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en las cuales cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , tri(alquilo de  $C_1-C_{20}$ )sililo, arilo de  $C_6-C_{20}$ , aril-alquilo de  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo de  $C_7-C_{20}$ ;

$R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo de  $C_1-C_{20}$ ;

$R^{5'}$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ;

$R^5$  es hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ;

$R^6$  es un grupo alquilo no terciario de  $C_{1-10}$  o un grupo arilo de  $C_{6-10}$  o un grupo aril-alquilo de  $C_{7-10}$  o  $ZR^3$ ;

Z es O o S;

$R^{6'}$  es un grupo alquilo terciario de  $C_{4-20}$ ;

$R^3$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituido con halo;

Ar es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más grupos  $R^1$ ;

Ar' es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más grupos  $R^1$ ;

cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  sobre átomos adyacentes de carbono que tomados juntos pueden formar un anillo fusionados de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, y dicho anillo mismo se sustituye opcionalmente con uno o más grupos  $R^4$ ; y

cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ .

2. Un complejo como se reivindica en la reivindicación 1 que es un anti-isómero racémico.

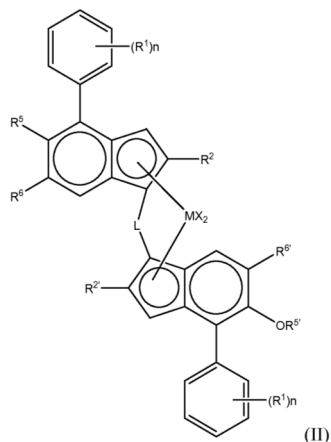
3. Un complejo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el cual Ar y Ar' son diferentes.

4. Un complejo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el cual  $R^2$  y  $R^{2'}$  son metilo.

5. Un complejo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el cual  $R^5$  es H y/o en el cual  $R^{5'}$  es metoxi.

6. Un complejo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el cual  $R^6$  es metilo y/o  $R^{6'}$  es tBu.

7. Un complejo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente que es de la fórmula (II):



5 en la cual

M es zirconio o hafnio;

10 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C<sub>1-6</sub>, alquilo de C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'<sub>2</sub>C-, -R'<sub>2</sub>C-CR'<sub>2</sub>-, -R'<sub>2</sub>Si-, -R'<sub>2</sub>Si-SiR'<sub>2</sub>-, -R'<sub>2</sub>Ge-, donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo de C<sub>3-10</sub>, tri(alquilo de C<sub>1-20</sub>)sililo, arilo de C<sub>6-20</sub>, aril-alquilo de C<sub>7-20</sub> o alquilarilo de C<sub>7-20</sub>;

15 R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son cada uno independientemente un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

R<sup>5</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>;

20 R<sup>5</sup> es hidrógeno, o un grupo alquilo de C<sub>1-10</sub>;

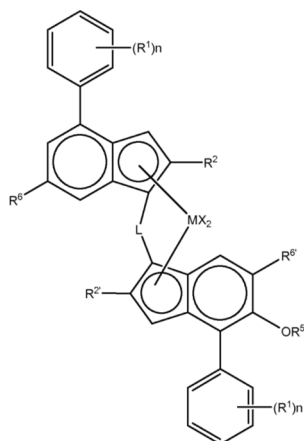
R<sup>6</sup> es un grupo no terciario de C<sub>1-6</sub>, un grupo arilo de C<sub>6-10</sub> o un grupo aril-alquilo de C<sub>7-10</sub>;

25 R<sup>6</sup> es un grupo terciario de alquilo de C<sub>4-10</sub>;

cada n es independientemente 0 a 3, por ejemplo 0, 1 o 2;

y cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo de C<sub>1-10</sub>.

30 8. Un complejo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente de fórmula (III):



M es zirconio o hafnio;

35

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C<sub>1-6</sub>, alquilo de C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'<sub>2</sub>C- o -R'<sub>2</sub>Si- donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de C<sub>1-20</sub> o cicloalquilo de C<sub>3-10</sub>;

R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son cada uno independientemente un radical alquilo de C<sub>1-6</sub>;

R<sup>5'</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>;

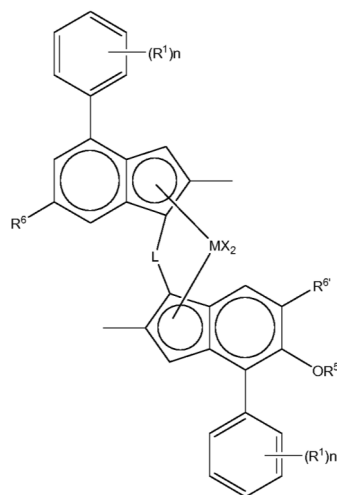
R<sup>6</sup> es un alquilo no terciario de C<sub>1-6</sub>;

R<sup>6'</sup> es un grupo alquilo terciario de C<sub>4-8</sub>;

cada n es independientemente 0 a 3, por ejemplo 0, 1 o 2;

y cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo de C<sub>1-10</sub>.

9. Un complejo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente de fórmula (IV):



M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C<sub>1-6</sub>, un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'<sub>2</sub>C- o -R'<sub>2</sub>Si- donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, un alquilo de C<sub>1-20</sub> o cicloalquilo de C<sub>3-10</sub>;

R<sup>5'</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>;

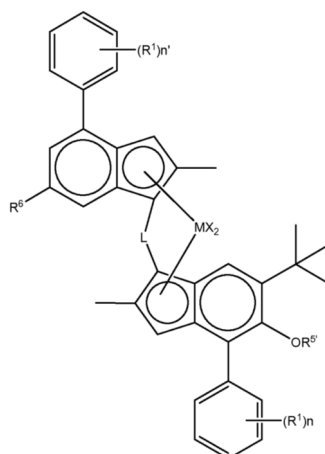
R<sup>6</sup> es un alquilo de C<sub>1-3</sub>;

R<sup>6'</sup> es un grupo alquilo terciario de C<sub>4-8</sub>;

cada n es independientemente 0 a 2;

y cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo de C<sub>3-8</sub>.

10. Un complejo como se reivindica en cualquier reivindicación precedente de fórmula (V):



en la cual cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C<sub>1-6</sub>, un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

M es zirconio o hafnio;

L es -Me<sub>2</sub>Si-;

R<sup>5</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub>;

R<sup>6</sup> es un alquilo de C<sub>1-3</sub>;

n' es 1 a 2;

n es 0 a 2;

y cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo de C<sub>3-8</sub>.

11. Un catalizador que comprende (i) en complejo asimétrico de fórmula (I) como se reivindica en cualquier reivindicación precedente

y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo Al o boro.

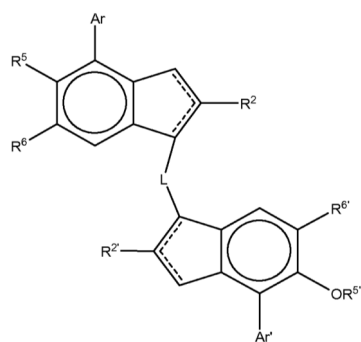
12. Un catalizador como se reivindica en la reivindicación 11 que puede obtenerse mediante un procedimiento en el cual

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido y dicho sistema de emulsión líquido/líquido comprende una solución de los componentes del catalizador (i) y (ii) dispersados en un disolvente para formar gotas dispersadas; y  
(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotas dispersadas.

13. Un procedimiento para la preparación de un catalizador como se reivindica en la reivindicación 11 o 12 que comprende obtener un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador como se define en la reivindicación 11; formar un sistema de emulsión líquido/líquido el cual comprende una solución de componentes del catalizador (i) y (ii) dispersados en un disolvente para formar gotas dispersadas y solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

14. Un procedimiento para la polimerización de al menos una olefina el cual comprende hacer reaccionar dicha al menos una olefina con un catalizador como se reivindica en las reivindicaciones 11 o 12, especialmente para la formación de polipropileno.

15. Un ligando de fórmula (I')



en la cual dichos sustituyentes son tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y las líneas punteadas representan un enlace doble presente entre los carbonos 1 y 2 o 2 y 3 del anillo de indenilo.