



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 155**

51 Int. Cl.:
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05716839 .5**
96 Fecha de presentación : **01.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1725592**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.2006**

54 Título: **Líquidos iónicos para heterogeneizar catalizadores de metaloceno.**

30 Prioridad: **02.03.2004 EP 04290571**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.07.2011

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, Feluy, BE
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

72 Inventor/es: **Lavastre, Olivier;
Bonnette, Fabien y
Razavi, Abbas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 155 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

Líquidos iónicos para heterogeneizar catalizadores de metaloceno

La presente invención se refiere al uso de líquidos iónicos para heterogeneizar componentes de catalizador de metaloceno y, por tanto, preparar sistemas de catalizador que son muy activos para la polimerización de olefinas.

5 Los líquidos iónicos se han descrito en la bibliografía tal como, por ejemplo, en el documento US-A-5.994.602 o en los documentos WO96/18459 o WO01/81353. Desvelan diversos procedimientos para preparar líquidos iónicos y diversas aplicaciones.

10 Estas aplicaciones comprenden oligomerización de eteno, propeno o buteno con diversos precursores basados en níquel disueltos en líquidos iónicos como se desvela, por ejemplo, en Dupont y col. (Dupont, J., de Souza R.F., Suarez P.A.Z., en Chem. Rev., 102, 3667, 2002.). El mismo documento también desvela que la polimerización de tipo Ziegler-Natta puede llevarse a cabo en haluros de dialquilimidazolio/líquidos iónicos de haluro de amonio usando $AlCl_{3-x}R_x$ como cocatalizadores.

El documento WO 01/81436 desvela la polimerización de una o más olefinas en presencia de un catalizador de un solo sitio, un activador opcional y un líquido iónico en la que el líquido iónico se usa como disolvente.

15 Otras aplicaciones incluyen el uso de líquidos iónicos que son líquidos a o por debajo de la temperatura ambiente como disolventes para la catálisis mediada por metales de transición tal como se describe, por ejemplo, en Welton (Welton T., en Chem. Rev., 99, 2071, 1999.). Más específicamente, Welton desvela la catálisis bifásica en la que el catalizador reside en disolución en una de las dos fases y el sustrato en la otra fase, y durante la reacción las dos fases se agitan vigorosamente. El catalizador se recupera en la fase de líquido iónico. Welton desvela
20 adicionalmente que el concepto de catálisis bifásica pueden aplicarse a la polimerización de olefinas en las que Cp_2MCl_2 ($M = Ti, Zr, Hf$) se disuelve en un líquido iónico y $Al_2Me_3Cl_3$ se usa como agente alquilante.

Los documentos US 2002/0010291 A1 y WO 00/32658 desvelan la función de líquidos iónicos como iniciador o como codisolvente para la producción de un poliisobutileno de peso molecular muy alto.

25 El documento EP 0 558 187 A1 desvela un procedimiento para la polimerización de materia prima olefínica que comprende uno o más de 1-buteno, 2-buteno e iso-buteno, comprendiendo dicho procedimiento poner la materia prima en contacto con un líquido iónico que comprende

(a) un compuesto de aluminio de fórmula R_nAlX_{3-n} en la que R es un radical alquilo C_1-C_6 , X es un átomo de halógeno y n es 0, 1 ó 2, y

(b) un haluro de imidazolio sustituido y/o de piridinio sustituido.

30 La mayoría de los intentos han resultado satisfactorios en la dimerización u oligomerización, pero la polimerización sigue siendo problemática, especialmente con componentes de catalizador de metaloceno.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar nuevos sistemas de catalizador de metaloceno heterogeneizados por líquidos iónicos que sean activos en la polimerización de alfa-olefinas.

35 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un componente de catalizador de metaloceno heterogeneizado por un líquido iónico.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un componente de catalizador de metaloceno heterogeneizado por un líquido iónico.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas usando un componente de catalizador de metaloceno heterogeneizado por un líquido iónico.

40 También es un objetivo de la presente invención preparar nuevos polímeros con dicho nuevo sistema de catalizador.

Por consiguiente, la presente invención desvela un procedimiento para preparar un componente de catalizador de metaloceno heterogeneizado para la polimerización de alfa-olefinas que comprende las etapas de:

a) proporcionar un componente de precursor halogenado de fórmula (I)

45
$$X-[CH_2]-CH_3 \quad (I)$$

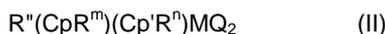
b) hacer reaccionar el precursor halogenado con un precursor de líquido iónico en un disolvente para

preparar un líquido iónico;



5 c) opcionalmente hacer reaccionar el producto intermedio IL^+X^- con una sal C^+A^- en la que C^+ es un catión que puede seleccionarse de K^+ , Na^+ , NH_4^+ , y A^- es un anión que puede seleccionarse de PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $(CF_3-SO_2)_2N^-$, ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, NO_3^- o $CF_3CO_2^-$.

d) usar el líquido iónico obtenido en la etapa b) o c) para heterogeneizar un complejo de fórmula (II)



10 en la que Cp y Cp' se seleccionan independientemente de grupos ciclopentadienilo sustituidos o sin sustituir, M es un metal seleccionado del grupo IV de la tabla periódica, R^m es un puente estructural que confiere estereorigidez entre Cp y Cp' y Q es un halógeno o un alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y en el que las cantidades de líquido iónico y componentes de catalizador están en una relación molar (líquido iónico)/(componente de catalizador) de 5:1 a 1:5;

e) heterogeneizar el sistema de líquido iónico/metal mediante la adición de un disolvente apolar que induce la reacción de precipitación;

15 f) recuperar un componente de catalizador de metaloceno heterogeneizado por un líquido iónico

en el que el precursor de líquido iónico es N-alquil-imidazolio o piridinio, y en el que el disolvente usado en la etapa b), la etapa c) y la etapa d) se selecciona de THF, CH_2Cl_2 o tolueno.

La presente invención también desvela un componente de catalizador heterogeneizado por un líquido iónico que puede obtenerse por el procedimiento anterior.

20 Además, la presente invención desvela un procedimiento para homopolimerizar o copolimerizar alfa-olefinas que comprende las etapas de

a) inyectar el sistema catalizado heterogeneizado por un líquido iónico como se ha descrito anteriormente con un disolvente apolar en el reactor;

b) inyectar el monómero y el comonómero opcional en el reactor;

25 c) mantener bajo condiciones de polimerización:

d) recuperar el polímero.

Preferentemente, el líquido iónico y los componentes de catalizador están en cantidades estequiométricas.

Los grupos (CpR^m) y $(Cp'R^n)$ pueden incluir grupos indenilo o fluorenilo sustituidos o sin sustituir. La posición y la naturaleza de los sustituyentes R^m y R^n no están particularmente limitadas.

30 Preferentemente, el componente de catalizador de metaloceno es un bis-indenilo, un bis-bencindenilo o un bis-tetrahidroindenilo, sustituidos o sin sustituir.

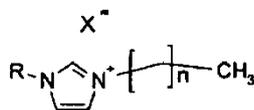
Los componentes de catalizador de metaloceno particularmente adecuados pueden seleccionarse de dicloruro de etilen-bis-terahidroindenil-circonio, o dicloruro de dimetilsilil-bis(2-Me-bencindenil)-circonio o dicloruro de dimetilsilil-bis(2-Me-4-Ph-indenil)-circonio.

35 Todas las reacciones se llevan a cabo bajo argón a presión atmosférica usando técnicas de matraz con llave o de cámara sellada con guantes convencionales.

40 En el líquido iónico, el anión X^- puede seleccionarse de Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- y NO_3^- . También puede seleccionarse de compuestos de fórmula $AlR_{4-z}A^z$ en la que R puede seleccionarse de un alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, sustituido o sin sustituir, o de un cicloalquilo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono, sustituido o sin sustituir, o de un heteroalquilo, sustituido o sin sustituir, o de un heterocicloalquilo, sustituido o sin sustituir, o de un arilo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono, sustituido o sin sustituir, o de un heteroarilo, sustituido o sin sustituir, o de un alcoxi, un ariloxi, un acilo, un sililo, un borilo, un fosfino, un amino, un tio o un seleno, en la que A^z es un halógeno y en la que z es un número entero de 0 a 4. La parte catiónica del líquido iónico puede prepararse por protonación o alquilación de un compuesto seleccionado de imidazol o piridina.

Preferentemente, el anión X^- es Br^- o BF_4^- , y la parte catiónica se deriva de imidazolio o piridinio.

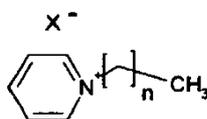
Si el precursor de líquido iónico es N-alquil-imidazolio, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 150°C, preferentemente de 80 a 120°C, y durante un periodo de tiempo de 1 a 24 horas, preferentemente de 2 a 6 horas. El producto intermedio resultante es un par iónico de fórmula III



(III)

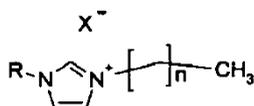
5

Si el precursor de líquido iónico es piridinio, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 120°C, preferentemente de 90 a 110°C, y durante un periodo de tiempo de 1 a 24 horas, preferentemente de 2 horas. El producto resultante es un par iónico de fórmula IV



(IV)

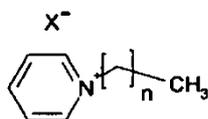
10 Los productos intermedios III o IV se mezclan luego con un complejo de fórmula $R''(CpR^m)(Cp'R^n)MQ_2$ en un disolvente normalmente seleccionado de CH_2Cl_2 , THF o tolueno, a temperatura ambiente (25°C), durante un periodo de tiempo de 1 a 24 horas, preferentemente de 1 a 2 horas. Después de la evaporación, el producto resultante se precipita en un disolvente apolar dando un componente catalítico de fórmula V si el precursor de líquido iónico es un N-alquil-imidazolio

 $R''(CpR^m)(Cp'R^n)MQ_2$

(V)

15

o de fórmula VI si el líquido iónico es piridinio

 $R''(CpR^m)(Cp'R^n)MQ_2$

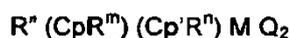
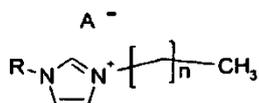
(VI)

El disolvente apolar se selecciona con el fin de inducir la precipitación del componente de catalizador: puede ser, por ejemplo, heptano.

20 Opcionalmente, el producto intermedio (III) o (IV) puede hacerse reaccionar con una sal C^+A^- en la que C^+ es un catión que puede seleccionarse de K^+ , Na^+ , NH_4^+ , y A^- es un anión que puede seleccionarse de PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $(CF_3-SO_2)_2N^-$, ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, NO_3^- o $CF_3CO_2^-$. La reacción se lleva a cabo en un disolvente normalmente

seleccionado de CH₂Cl₂, THF o CH₃CN a una temperatura de 50 a 80°C, preferentemente de 60°C, y durante un periodo de tiempo de 6 a 48 horas, preferentemente de 16 a 24 horas.

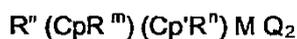
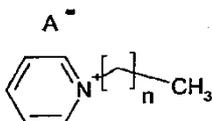
El mezclado con el complejo se lleva luego a cabo como previamente conduciendo a un par iónico que representa un componente catalítico soportado de fórmula VII si el líquido iónico es N-alquil-imidazolio



(VII)

5

o de fórmula VIII si el líquido iónico es piridinio



(VIII)

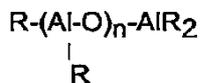
La presente invención también desvela un componente catalítico heterogeneizado por un líquido iónico que puede obtenerse mediante el procedimiento aquí descrito anteriormente.

10 Un sistema de catalizador activo heterogeneizado por un líquido iónico se obtiene luego mediante la adición de un agente de activación.

El agente de activación puede seleccionarse de aluminoxanos o alquilo de aluminio o agentes de activación basados en boro.

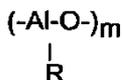
15 Los alquilo de aluminio son de fórmula AIR_x y pueden usarse, en la que cada R es igual o diferente y se selecciona de haluros o de grupos alcoxi o alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y x es de 1 a 3. Alquilo de aluminio especialmente adecuados son cloruro de dialquilaluminio, siendo el más preferido cloruro de dietilaluminio (Et₂AlCl).

Los aluminoxanos preferidos comprenden alquilaluminoxanos lineales y/o cíclicos oligoméricos representados por la fórmula:



20 para aluminoxanos lineales oligoméricos

y



para aluminoxanos cíclicos oligoméricos

25 en las que n es 1-40, preferentemente 10-20, m es 3-40, preferentemente 3-20, y R es un grupo alquilo C₁-C₈ y preferentemente metilo.

Se usa preferentemente metilaluminoxano (MAO).

Los agentes de activación basados en boro adecuados pueden comprender boronato de trifenilcarbenio tal como tetraquis-pentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio $[\text{C}(\text{Ph})_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ como se describe en el documento EP-A-0.427.696

Otros agentes de activación que contienen boro adecuados se describen en el documento EP-A-0.277.004.

5 La cantidad de agente de activación es tal que la relación de Al/M es de 100 a 1000.

La presente invención proporciona además un procedimiento para homopolimerizar o para copolimerizar alfa-olefinas que comprende las etapas de:

- a) inyectar un disolvente apolar en el reactor, luego el componente catalítico se heterogeneiza por un líquido iónico y se activa por un agente de activación;
- 10 b) inyectar el monómero y el comonómero opcional en el reactor;
- c) mantener bajo condiciones de polimerización;
- d) recuperar el polímero bajo la forma de partículas.

Las condiciones de temperatura y presión para el procedimiento de polimerización no están particularmente limitadas.

15 La presión en el reactor puede variar de 0,5 a 50 bar (0,05 a 5 MPa), preferentemente de 1 a 20 bar (0,1 a 2 MPa) y lo más preferentemente de 4 a 10 bar (0,4 a 1 MPa).

La temperatura de polimerización puede oscilar de 10 a 100°C, preferentemente de 20 a 70°C, y lo más preferentemente a temperatura ambiente (25°C).

El disolvente es apolar y normalmente se selecciona de un alcano, preferentemente n-heptano.

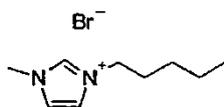
20 La reacción se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 24 horas.

Los monómeros que pueden usarse en la presente invención son alfa-olefinas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente etileno y propileno.

Ejemplos

Síntesis de componentes de catalizador heterogeneizados usando diferentes líquidos iónicos

25 Síntesis de bromuro de 1-metil-3-pentilimidazolio (IL1)III).



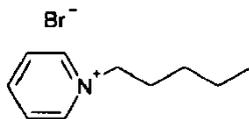
30 Se introdujeron 9,96 ml de N-metilimidazol (125 mmoles) en un matraz con llave seguido de 22,16 ml de bromopentano (187,5 mmoles). El medio de reacción se agitó durante 2 horas a una temperatura de 90°C. Después de enfriarse hasta temperatura ambiente se añadieron 40 ml de éter dietílico para formar un precipitado blanco. Después de la filtración, el precipitado se lavó 4 veces con 40 ml de éter dietílico. Después de la filtración se obtuvieron 24,7 g de un sólido blanco con un rendimiento del 85 %.

Los espectros de RMN fueron los siguientes:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 10,23 (s, 1), 7,63 (tr, 1), 7,47 (tr, 1), 4,27 (tr, 2), 1,86 (q, 2), 1,29 (m, 4), 0,82 (tr, 3).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ: 137,17, 123,77, 122,09, 50,01, 36,67, 29,92, 28,17, 21,98, 13,76.

35

Síntesis de bromuro de N-pentilpiridinio (IL2) (IV):

5 Se introdujeron 0,4 ml de piridina (5 mmoles) en un matraz con llave seguido de 0,8 ml de bromopentano (7,5 mmoles). El medio de reacción se agitó durante 2 horas a una temperatura de 100°C hasta la formación de un precipitado. Después de enfriarse hasta temperatura ambiente, el precipitado se lavó 3 veces con 5 ml de éter dietílico. Después de la filtración y el secado a presión reducida se obtuvieron 1,09 g de un sólido de color crema con un rendimiento del 95%.

Los espectros de RMN fueron los siguientes:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 9,58 (d, 2), 8,52 (tr, 1), 8,11 (tr, 2), 4,93 (tr, 2), 1,98 (q, 2), 1,28 (m, 4), 0,77 (tr, 3).

10 **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ: 145,18, 128,47, 61,80, 31,66, 27,92, 22,02, 13,75.

Síntesis del sistema componente de catalizador/líquido iónico

15 Un micromol del componente de catalizador de metaloceno dicloruro de etilen-bis-tetrahidroindenil-circonio (THI) se disolvió en 1 ml de CH₂Cl₂ al cual se añadió un micromol de líquido iónico disuelto en 1 ml del mismo disolvente. El medio de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente (25°C) durante un periodo de tiempo de una hora. Entonces, el disolvente se eliminó a presión reducida. Se obtuvo un aceite amarillo. Se añadieron 60 ml de n-heptano para permitir la formación de un precipitado amarillo que pudo inyectarse fácilmente en la zona de reacción (la fase de n-heptano fue incolora).

Polimerización de propileno**Ejemplo 1**

20 Las condiciones de polimerización fueron las siguientes:

- se mezclaron 1 μmol del componente de catalizador dicloruro de etilen-bis-tetrahidroindenil-circonio (THI) y 1 μmol de líquido iónico con 1000 equivalentes de metilaluminoxano (MAO)
- se añadieron 60 ml de n-heptano para permitir la formación de un precipitado amarillo que pudo inyectarse fácilmente en la zona de reacción (la fase de n-heptano fue incolora).
- 25 - se inyectó propileno en el reactor y el sistema se mantuvo a una temperatura de 70°C y bajo una presión de 5 bar (0,5 MPa) durante un periodo de tiempo de una hora.
- entonces el disolvente se eliminó y el residuo se trató con 100 ml de metanol ácido (10% en volumen de HCl), luego se lavó con agua y se secó a vacío.

Ejemplo 2

30 Las condiciones de polimerización del Ejemplo 1 se repitieron con 1 μmol del componente de catalizador Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ (catalizador 2), excepto que para la etapa de lavado se usaron 200 ml de metanol ácido debido a que se obtuvo una mayor cantidad de polímero.

Como ejemplo de referencia, la misma cantidad de THI se activó con la misma cantidad de MAO, pero no se usó líquido iónico.

35 Los líquidos iónicos fueron respectivamente bromuro de 1-metil-3-pentilimidazolio (IL1) y bromuro de N-pentilpiridinio (IL2)

Los resultados se resumen en la Tabla I.

TABLA I

Sistema catalítico	Masa de polímero (g)	Consumo de C ₃ H ₆ (toneladas de C ₃ H ₆ /mol/h)	Tf (°C)
THI	4,47	4,6	
THI + 1 eq.de IL1	3,85	4,9	
THI + 1 eq. de IL2	4,52	4,9	
Catalizador 2	20,1	14,3	156,7
Catalizador 2 + 1 eq. de IL1	19,6	13,6	154,6

5 Como puede verse en la Tabla I, la presencia del líquido iónico conduce a una actividad de catalizador similar. Los polímeros obtenidos con el sistema de líquido iónico tuvieron sustancialmente la misma estructura y la misma temperatura de fusión que los obtenidos con sistemas de catalizador de metaloceno convencionales. Además, el uso de líquidos iónicos permite la preparación de un polvo en n-heptano que es fácilmente inyectado en el reactor.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar un componente de catalizador de metalloceno heterogeneizado que comprende las etapas de:

a) proporcionar un componente de precursor halogenado de fórmula (I)

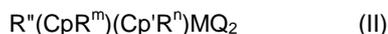


b) hacer reaccionar el precursor halogenado con un precursor de líquido iónico en un disolvente para preparar un líquido iónico;



10 c) opcionalmente hacer reaccionar el producto intermedio IL^+X^- con una sal C^+A^- en la que C^+ es un catión que puede seleccionarse de K^+ , Na^+ , NH_4^+ , y A^- es un anión que puede seleccionarse de PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $(CF_3-SO_2)_2N^-$, ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, NO_3^- o $CF_3CO_2^-$.

d) usar el líquido iónico preparado en la etapa b) o c) para heterogeneizar un componente de metalloceno de fórmula (II)



en la que Cp y Cp' se seleccionan independientemente de grupos ciclopentadienilo sustituidos o sin sustituir, M es un metal seleccionado del grupo IV de la tabla periódica, R'' es un puente estructural que confiere estereorigidez entre Cp y Cp' y Q es un halógeno o un alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y en el que las cantidades de líquido iónico y componentes de catalizador están en una relación molar (líquido iónico)/(componente de catalizador) de 5:1 a 1:5;

20 e) heterogeneizar el sistema de líquido iónico/metal mediante la adición de un disolvente apolar que induce la reacción de precipitación;

f) recuperar un componente de catalizador de metalloceno heterogeneizado por un líquido iónico,

en el que el precursor de líquido iónico es N-alquil-imidazolío o piridinio, y

25 en el que el disolvente usado en la etapa b), la etapa c) y la etapa d) se selecciona de THF, CH_2Cl_2 o tolueno.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el líquido iónico y el componente de catalizador están en cantidades estequiométricas.

3.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente de catalizador de metalloceno se selecciona de un bis-indenilo, un bis-bencindenilo o un bis-tetrahidroindenilo, sustituidos o sin sustituir.

4.- Un componente de catalizador heterogeneizado por un líquido iónico que puede obtenerse mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5.- Un sistema de catalizador heterogeneizado por un líquido iónico que comprende el componente de catalizador de la reivindicación 4 y un agente de activación.

35 6.- El sistema de catalizador heterogeneizado por un líquido iónico de la reivindicación 5, en el que el agente de activación es metilaluminoxano y en el que Q es un halógeno.

7.- El sistema de catalizador heterogeneizado por un líquido iónico de la reivindicación 6, en el que la cantidad de metilaluminoxano es tal que la relación de Al/M es de 100 a 1000.

8.- Un procedimiento para homopolimerizar o copolimerizar alfa-olefinas que comprende las etapas de:

40 a) inyectar el sistema catalizado heterogeneizado por un líquido iónico de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 con un disolvente apolar en el reactor;

b) inyectar el monómero y el comonómero opcional en el reactor;

c) mantener bajo condiciones de polimerización;

d) recuperar el polímero.

9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el disolvente apolar es n-heptano.

10.- El procedimiento de la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que el monómero es etileno o propileno.