

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 492**

51 Int. Cl.:
C07F 17/00 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07712441 .0**
96 Fecha de presentación: **05.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1996600**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2008**

54 Título: **COMPUESTOS DE METALOCENO.**

30 Prioridad:
17.03.2006 EP 06111299
30.03.2006 US 787452 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.01.2012

73 Titular/es:
BASELL POLYOLEFINE GMBH
BRÜHLER STRASSE 60
50389 WESSELING, DE

72 Inventor/es:
RESONI, Luigi;
NIFANT'EV, Ilya E.;
IVCHENKO, Pavel V.;
BAGROV, Vladimir;
FOCANTE, Francesca y
MOSCARDI, Gilberto

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 371 492 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).

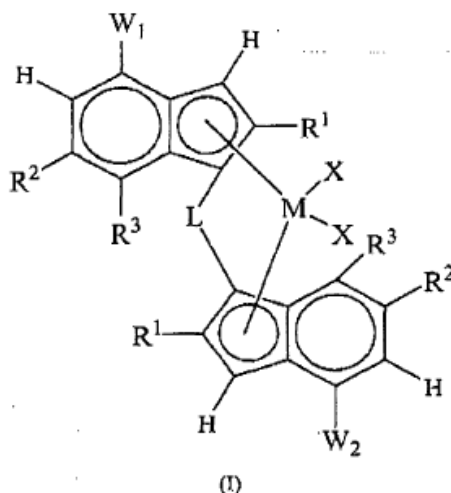
DESCRIPCIÓN

Compuestos de metaloceno

- 5 La presente invención, se refiere a una nueva clase de compuestos de metaloceno que tienen un patrón de sustitución particular, apto para polimerizar alfa olefinas, en unos altos rendimientos productivos, para proporcionar un polímero que tiene un alto peso molecular. La presente invención, se refiere, adicionalmente, al sistema catalizador de éste y al procedimiento de polimerización a partir de éstos.
- 10 Los compuestos de metaloceno, se conocen bien, en el arte especializado de la técnica, como componentes catalizadores para la polimerización de olefinas. El documento de publicación de patente internacional WO 04 / 106 351, se refiere a una clase de compuestos de bis-indolinmetaloceno, sustituidos en las posiciones 2, 4 y 6. Los compuestos que se dan a conocer, tienen una simetría C_1 , es decir, los dos indenilos, se encuentran sustituidos una forma diferente, de una forma particular, los sustituyentes en la posición 2 de anillo indenilo, son diferentes.
- 15 implica el hecho de que, la síntesis de estos compuestos, es bastante complicada, debido al hecho de que, deben prepararse dos diferentes mitades de indenilo. El documento de patente estadounidense US 5.840.948, se refiere a algunos compuestos de metaloceno a base de indenilo, que contienen una porción 2-metil-4,6-diisopropilo y una porción 2,4,6-trimetilindenilo. El documento de patente europea EP 776 913, y Organometallics, volumen 25, nº 5, 2006, se refieren a compuestos de metaloceno, en donde, la posición 6 del anillo indenilo, se encuentra sustituida con un radical isopropilo y, la posición 4, se encuentra sustituida con un radical fenilo. El documento de patente europea EP 576 970, se refiere a compuestos de metaloceno de bis-indenilo, generalmente sustituidos. No obstante, no se sugiere el patrón de sustitución particular, para los compuestos de la presente invención.

25 Así, de este modo, existe todavía una necesidad en cuanto al hecho de encontrar una nueva clase de compuestos de metaloceno, aptos para polimerizar olefinas en altos grados de rendimientos productivos, y para producir polímeros que tengan una peso molecular muy alto, especialmente cuando el proceso, se lleva a cabo alta temperatura.

30 Un objetivo de la presente invención, es un compuesto de metaloceno, puenteado, de la fórmula (I)



en donde,

- 35 M, es un átomo de un metal de transición, seleccionado de entre aquéllos pertenecientes al grupo 3, 4 ó a los grupos de los lantánidos o de los actínidos, de la Tabla Periódica de los Elementos; de una forma preferible, M, es circonio, titanio ó hafnio; X, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO_2DF_3 , OCOR, SR, NR_2 , ó PR_2 , en donde, R, es un radical alquilo C_1-C_{40} , alqueno C_2-C_{40} , alquínilo C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} , ó arilalquilo C_7-C_{40} , cíclico o acíclico, lineal o ramificado; que contiene, de una forma opcional, heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los
- 40 Elementos; o dos grupos X, pueden encontrarse unidos, conjuntamente, para formar un grupo OR'O, en donde, R', es un radical alquilideno C_1-C_{20} , arilideno C_6-C_{20} , alquilarilideno C_7-C_{20} , ó arilalquilideno C_7-C_{20} , de una forma preferible, X, es un átomo de hidrógeno, o un átomos de halógeno, ó un grupo R; de una forma más preferible, X, es cloro ó un radical metilo.
- 45 L, es un grupo de puente, divalente, seleccionado de entre los radicales alquilideno C_1-C_{20} , cicloalquilideno C_3-C_{20} , arilideno C_6-C_{20} , alquilarilideno C_7-C_{20} , ó arilalquilideno C_7-C_{20} , que contiene, de una forma opcional, heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos, o es un radical silideno, que contiene hasta 5 átomos de silicio.; de una forma preferible, L, es $Si(R^{11})_2$, en donde, R^{11} , es un radical alquilo C_1-C_{40} ,

alqueniilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, ó arilalquilo C₇-C₄₀, cíclico o acíclico, lineal o ramificado; de una forma más preferible, L, es Si(CH₃)₂ ó SiPh₂;

R¹, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son un radical hidrocarburo C₁-C₄₀, que contiene, de una forma opcional, heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos, tal con un

5 radical metilo ó etilo; de una forma preferible, R¹, es un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal, tal como un radical etilo ó metilo.

R², iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son un grupo C(R¹⁹)₂R¹⁸, en donde, R¹⁸, es un radical alquilo C₁-C₂₀; de una forma más preferible, R¹⁸, es un radical metilo ó etilo; R¹⁹, es un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; de una forma más preferible, los dos grupos R², son lo mismo;

10 R³, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno, ó radicales de hidrocarburo C₁-C₄₀, que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos; de una forma preferible, R³, es un

átomo de hidrógeno ó radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueniilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, ó arilalquilo C₇-C₄₀, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos; de una forma más preferible, R³, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son

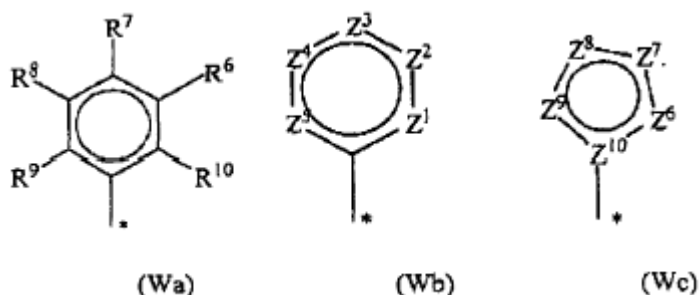
15 átomos de hidrógeno o radicales alquilo C₁-C₄₀, y de una forma todavía más preferible, R³, son átomos de hidrógeno.

W¹ y W², iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son anillos aromáticos de 5 ó 6 miembros, los cuales pueden contener heteroátomos que pertenecen a los grupos 15 – 16 de la Tabla Periódica de los Elementos; la valencia de cada átomo del citado anillo, se encuentra sustituida con hidrógeno, o ésta puede sustituirse, de una

20 forma opcional, con grupos R⁵, en donde, R⁵, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son radicales hidrocarburo C₁-C₄₀, que contienen, opcionalmente, heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla

Periódica de los Elementos; de una forma preferible, R⁵, son radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueniilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, ó arilalquilo C₇-C₄₀, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, que contienen, de una forma opcional, heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

25 De una forma preferible, W¹ y W², se seleccionan de entre el grupo que comprende las siguientes porciones de la fórmula (Wa), (Wb) y (Wc):



en donde, los *, representan el punto en el cual, la porción, se encuentra unida a la porción indenilo del compuesto de la fórmula (I);

30 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno ó radicales hidrocarburos C₁-C₄₀, que contienen, de una forma opcional, heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la

Tabla Periódica de los Elementos; de una forma preferible, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰, son átomos de hidrógeno ó radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueniilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, ó arilalquilo C₇-C₄₀, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, que contienen, opcionalmente, heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17

35 de la Tabla Periódica de los Elementos;

Z¹, es un átomo de nitrógeno, o un grupo CR¹⁰; Z², es un átomo de nitrógeno, o un grupo CR⁶; Z³, es un átomo de nitrógeno, o un grupo CR⁷; Z⁴, es un átomo de nitrógeno ó un grupo CR⁸; Z⁵, es un átomo de nitrógeno, o un grupo CR⁹; con la condición de que, no más de dos grupos, de entre las Z¹, Z², Z³, Z⁴ y Z⁵, sean átomos de nitrógeno, de una forma preferible, que no más de un grupo, de entre las Z¹, Z², Z³, Z⁴ y Z⁵, sea un átomo de nitrógeno;

40 Z⁶, es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹³, ó un grupo CR¹³; Z⁷, es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹⁴, ó un grupo CR¹⁴; Z⁸, es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹⁵ ó un grupo CR¹⁵; Z⁹, es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹⁶ ó un grupo CR¹⁶;

Z¹⁰, es un átomo nitrógeno ó un átomo de carbono, el cual enlaza la porción indenilo de la estructura de la fórmula (I); con la condición de que, no más de 1 grupo, de entre las Z⁶, Z⁷, Z⁸, Z⁹ y Z¹⁰, sea un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, o un grupo que contiene nitrógeno, seleccionado de entre NR¹³, NR¹⁴, NR¹⁵, NR¹⁶, y un átomo de nitrógeno;

45 R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno ó radicales hidrocarburos C₁-C₄₀, que contienen, de una forma opcional, heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la

Tabla Periódica de los Elementos; de una forma preferible, R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, son átomos de hidrógeno ó radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueniilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, ó arilalquilo C₇-C₄₀, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, que contienen, opcionalmente, heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17

50 de la Tabla Periódica de los Elementos; de una forma más preferible, R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, son átomos de hidrógeno, radicales alquilo C₁-C₄₀ ó arilo C₆-C₄₀;

En la porción de la fórmula (Wa), en una forma preferida de presentación, R^7 , es un radical alquilo C_1-C_{40} , de una forma preferible, un radical alquilo C_1-C_{40} ramificado, de una forma más preferible, R^7 , es un radical alquilo C_1-C_{40} , ramificado, en donde, el átomo de carbono en la posición alfa, es un átomo de carbono terciario, tal como un radical tert.-butilo, y R^6 , R^8 , R^9 y R^{10} , son átomos de hidrógeno;

5 En una forma adicionalmente preferida de presentación, R^{10} y R^8 , son radicales alquilo C_1-C_{40} , de una forma preferible, éstos son radicales alquilo C_1-C_{40} , lineales, tales como radicales metilo, y R^7 , R^8 y R^9 , son radicales hidrógeno;

10 En una forma adicionalmente preferida de presentación, R^6 , R^7 y R^8 , son radicales alquilo C_1-C_{40} , lineales o ramificados, tales como radicales metilo ó tert.-butilo, y R^{10} y R^9 , son átomos de hidrógeno;

En una forma adicionalmente preferida de presentación, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^9 , son átomos de hidrógeno;

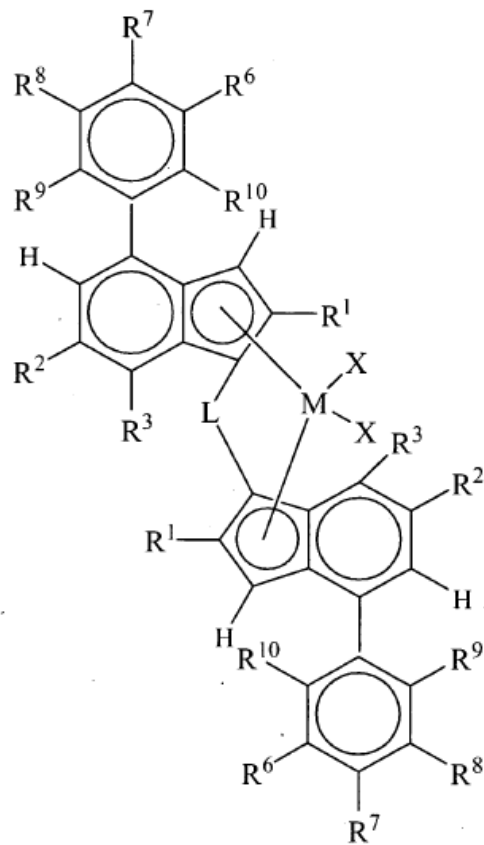
15 En la porción de la fórmula (Wb), en una forma preferida de presentación, Z^1 , es un átomo de nitrógeno, y Z^2 , Z^3 , Z^4 y Z^5 son, de una forma respectiva CR^6 , CR^7 , CR^8 , y CR^9 , en donde, el significado de R^6 , R^7 , R^8 y R^9 , se encuentra descrito anteriormente, arriba; en una forma adicionalmente preferida de presentación, Z^3 , es un átomo de nitrógeno, y Z^1 , Z^2 , Z^4 y Z^5 son, respectivamente, CR^{10} , CR^6 , CR^8 y CR^9 , en donde, el significado de R^{10} , R^6 , R^8 y R^9 , se encuentra descrito anteriormente, arriba; en una forma adicionalmente preferida de presentación, Z^2 , es un átomo de nitrógeno, y Z^1 , Z^3 , Z^4 y Z^5 son, respectivamente, CR^{10} , CR^7 , CR^8 y CR^9 , en donde, el significado de R^{10} , R^7 , R^8 y R^9 , se encuentra descrito anteriormente, arriba;

25 En la porción de la fórmula (Wc), en una forma preferida de presentación, Z^6 , es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{16} ; de una forma preferible, ésta es un átomo de azufre ó un grupo NR^{16} , en donde, R^{16} es, de una forma preferible, un radical alquilo C_1-C_{40} , de una forma más preferible, Z^6 , es un átomo de azufre; y Z^7 , Z^8 , Z^9 y Z^{10} son, respectivamente, CR^{14} , CR^{15} , CR^{16} , y un átomo de carbono, en donde, R^{14} , es un átomo de hidrógeno ó un radical alquilo C_1-C_{40} , tal como metilo ó etilo; y R^{15} y R^{16} , son átomos de hidrógeno, o radicales alquilo C_1-C_{40} .

30 En una forma preferida de presentación de la presente invención, en los compuestos de la fórmula (I), T^1 y T^4 , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son OR^2 , ó SR^2 , en donde, R^2 , es tal y como se ha descrito anteriormente, arriba, y T^2 y T^3 , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son radicales alquil-alquilo C_1-C_{40} , lineales, tales como radicales metilo ó etilo.

35 En una forma preferida de presentación, T^1 y T^4 , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son un grupo OR^2 , SR^2 , ó un grupo $C(R^{18})_3$; de una forma preferible, T^1 y T^4 , son un grupo OR^2 o un grupo SR^2 ; y T^2 y T^3 , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son un grupo $C(R^{19})_2R^{18}$, en donde, R^{18} , se ha descrito anteriormente, arriba, y, R^{19} , es un radical hidrocarburo C_1-C_{40} , que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elemento; de una forma preferible, R^{19} , es un radical alquilo C_1-C_{40} , alqueno C_2-C_{40} , alquino C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} , ó arilalquilo C_7-C_{40} , cíclico o acíclico, lineal o ramificado, que contiene, opcionalmente, heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos; o dos radicales R^{19} , pueden unirse para formar, conjuntamente, un anillo provisto de miembros C_4-C_6 , en donde, de una forma opcional, un átomo de carbono puede sustituirse con un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno; de una forma más preferible, R^{19} , es un radical alquilo C_1-C_{20} , lineal o ramificado; de una forma más preferible, R^{19} , es un radical metilo ó etilo; los ejemplos de grupos $C(R^{19})_2R^{18}$, son radicales tert.-butilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-furanilo;

Una clase de preferida de compuestos de la fórmula (I), viene representada por la fórmula (IIa)

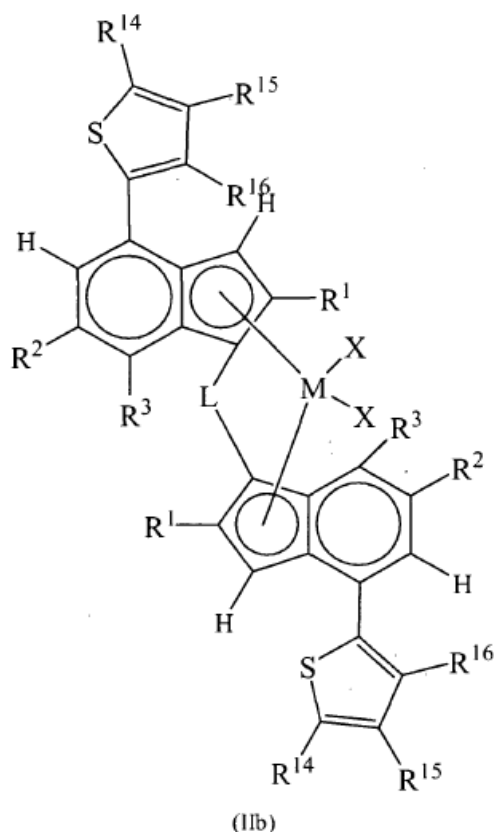


(IIa)

en donde, M , L , X , R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 y R^{10} , tienen los significados facilitados anteriormente, arriba.

5

Una clase adicionalmente preferida de compuestos de la fórmula (I), tiene la fórmula (IIb)



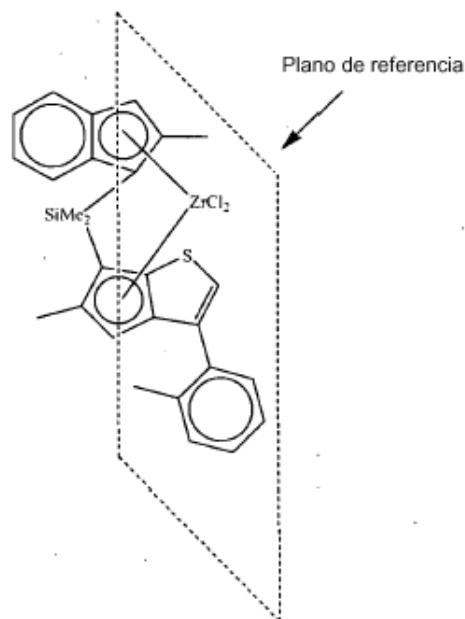
en donde, M, L, X, R¹, R², R³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, tienen los significados facilitados anteriormente, arriba.

Los ejemplos de compuestos que tienen la fórmula (I), son los siguientes

- 5 Me₂Si(2-metil-4-fenil-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 Me₂Si(2-metil-4-(tert.-butilfenil)-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 Me₂Si(2-metil-4-(tiofen-2-il)-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 Me₂Si(2-metil-4-(5-metiltiofen-2-il)-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 Me₂Si(2-metil-4-(benzotiofen-2-il)-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 10 Me₂Si(2-metil-4-(4-piridil)-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 Me₂Si(2-metil-4-(2,5-dimetilfenil)-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 Me₂Si(2-etil-4-fenil-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 Me₂Si(2-n-propil-4-fenil-6-tert.-butilinden-1-il)₂ZrCl₂ racémico
 15 anti-Me₂Si(2-metil-4-fenil-6-tert.-butilinden-1-il)(2-metil-4-(5-metilthiofen-2-il)-6-tert.-butilinden-1-il)ZrCl₂ racémico
 y sus correspondientes derivado de dimetilo y, adicionalmente, además, los correspondientes compuestos de titanio
 y de hafnio.

De una forma preferible, los compuestos de metalloceno objeto de la presente invención, son en su forma racémica (rac) ó anti-racémica.

- 20 Para lo propósitos de la presente invención,, el término "forma racémica (rac)", significa el hecho de que, los mismos sustituyentes, en las dos porciones ciclopentadienilo, se encuentran en lado opuesto, con respecto al plano que contiene el circonio, y el centro de las citadas porciones ciclopentadienilo. "Forma anti-racémica", significa el hecho de que los sustituyentes más masivos de las porciones ciclopentadienilo, en los compuestos de metalloceno, se encuentran en el lado opuesto, con respecto al plano que contiene el circonio y el centro de las citadas porciones ciclopentadienilo, tal y como se muestra en el siguiente compuesto:
- 25



Un objetivo adicional de la presente invención, es un sistema catalizador para la polimerización de olefinas, susceptible de poderse obtener procediendo a poner en contacto:

- 5 a) un compuesto de metaloceno de la fórmula (I);
 b) por lo menos un alumoxano o un compuesto apto para formar un catión de alquilmetaloceno; y
 c) de una forma opcional, un compuesto de organoaluminio.

De una forma preferible, los compuestos de metaloceno, tienen las fórmulas seleccionadas de entre (Ia), (IIa) ó (IIb).

10 Los alumoxanos utilizados como compuesto b), en sistema catalizador en concordancia con la presente invención, puede obtenerse procediendo a hacer reaccionar agua con un compuesto de organo-aluminio de la fórmula H_jAlU_{3-j} ó $H_jAl_2U_{6-j}$, en donde, los sustituyentes U, iguales o diferentes, son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno o radicales alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , ó aril alquilo C_7-C_{20} , los cuales contienen,
 15 de una forma opcional, átomos de silicio ó de germanio, con la condición de que, por lo menos una de las U, sea distinta de halógeno y que, j, sea de un valor correspondiente a un rango de 0 a 1, siendo, también, un número no entero. En esta reacción, el factor de relación molar de Al / agua es, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 1 : 1 hasta 100 : 1

20 Los alumoxanos utilizados en el sistema catalizador en concordancia con la presente invención, se consideran como siendo compuestos lineales, ramificados o cíclicos, que contienen, por lo menos, un grupo del tipo

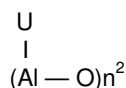


en donde, los sustituyentes U, iguales o diferentes, se han definido anteriormente, arriba

30 De una forma particular, los alumoxanos de la fórmula



40 pueden utilizarse, en el caso de compuestos lineales, en donde, n^1 , es 0 ó un número entero de 1 a 40, y los sustituyentes U, se definen de la forma que se han definido anteriormente, arriba: ó alumoxanos de la fórmula



5 pueden utilizarse, en el caso de compuestos cíclicos, en donde, n^2 , es un número entero de 2 a 40, y los sustituyentes U, se definen de la forma que se han definido anteriormente, arriba.

10 Los ejemplos de alumoxanos apropiados para su uso en concordancia con la presente invención, son los consistentes en metilalumoxano (MAO), tetra-(isobutil)alumoxano (TIBAO), tetra-(2,4,4-trimetil-pentil)alumoxano (TIOAO), tetra-(2,3-dimetilbutil)alumoxano (TDMBAO) y tetra-(2,3,3-trimetilbutil)alumoxano (TTMBAO).

15 Los catalizadores particularmente interesantes, son aquéllos que se describen en los documentos de patente internacional WO 99 / 21 899 y WO 01 / 21 674, en las cuales, los grupos alquilo y arilo, tienen una modelos patrón ramificados específicos.

Ejemplos no limitativos de compuestos de aluminio que pueden hacerse reaccionar con agua, para proporcionar alumoxanos apropiados (b), que se describen en los documentos de patente

20 tris(2,3,3-trimetil-butil)aluminio, tris(2,3-dimetil-hexil)aluminio, tris(2,3-dimetilbutil)aluminio, tris(2,3-dimetil-pentil)aluminio, tris(2,3-dimetil-heptil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-pentil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-hexil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-heptil)aluminio, tris(2-metil-3-propil-hexil)aluminio, tris(2-etil-3-metil-butil)aluminio, tris(2-etil-3-metil-pentil)aluminio, tris(2,3-dietil-pentil)aluminio, tris(2-propil-3-metilbutil)aluminio, tris(2-isopropil-3-metil-butil)aluminio, tris(2-isobutil-3-metilpentil)aluminio, tris(2,3,3-trimetil-pentil)aluminio, tris(2,3,3-trimetil-hexil)aluminio, tris(2-etil-3,3-dimetil-butil)aluminio, tris(2-etil-3,3-dimetil-pentil)aluminio, tris(2-isopropil-3,3-dimetil-butil)aluminio, tris(2-

25 trimetilsililpropil)aluminio, tris(2-metil-3-fenil-butil)aluminio, tris(2-etil-3-fenil-butil)aluminio, tris(2,3-dimetil-3-fenilbutil)aluminio, tris(2-fenil-propil)aluminio, tris[2-(4-fluoro-fenil)-propil]aluminio, tris[2-(4-clorofenil)-propil]aluminio, tris[2-(3-isopropil-fenil)-propil]aluminio, tris(2-fenilbutil)aluminio, tris(3-metil-2-fenil-butil)aluminio, tris(2-fenil-pentil)aluminio, tris[2-(pentafluorofenil)-propil]aluminio, tris[2,2-difenil-etil]aluminio y tris[2-fenil-2-metil-propil]aluminio, así como los correspondientes compuestos, en donde, uno de los grupos hidrocarbilo se encuentra reemplazado con un átomo de isobutilo.

30

De entre los compuestos de aluminio anteriormente citados, se prefieren el trimetilaluminio (TMA), el triisobutilaluminio (TIBA), el tris(2,4,4-trimetil-pentil)aluminio (TIOA), el tris(2,3-dimetilbutil)aluminio (TDMBA) y el tris(2,3,3-trimetilbutil)aluminio.

35

Los ejemplos no limitativos de los compuestos aptos para formar un catión de alquilmetaloceno, son compuestos de la fórmula D^+E^- , en donde, D^+ , es un ácido de Broensted apto para donar un protón, y para reaccionar, de una forma irreversible, con un sustituyente X del metaloceno de la fórmula (I) y E^- , es un anión compatible, el cual es apto para estabilizar las especies catalíticas activas que se originan a partir de la reacción de dos compuestos, y que es lo

40 suficientemente lábil como para eliminarse, mediante un monómero olefínico. De una forma preferible, el anión E^- , comprende uno o más átomos de boro. De una forma más preferible, el anión E^- , es un anión de la fórmula $BAr_4^{(-)}$, en donde, los sustituyentes Ar, los cuales pueden ser idénticos o diferentes, son radicales arilo, tales como fenilo, pentafluorofenilo ó bis(trifluorometil)fenilo. El tetrakis-pentafluorofenilo, se prefiere, de una forma particular, según se describe en la publicación del documento de patente internacional WO 91 / 02 012. Adicionalmente, además, los

45 compuestos de la fórmula BAr_3 , pueden utilizarse, de una forma conveniente. Los compuestos de este tipo, se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 92 / 00 333. Otros ejemplos de compuestos aptos para formar un catión de alquilmetaloceno, son compuestos de la fórmula BAr_3P , en donde, P, es un radical pirrolo, sustituido o insustituido. Estos compuestos, se describen en el documento de patente internacional WO 01 / 62 764. Los compuestos que contienen átomos de boro, pueden aportarse, de una forma conveniente, en concordancia con la descripción de las solicitudes de patente alemanas DE - A - 19 962 814 y DE - A - 19 962 910. Todos estos compuestos que contienen átomos de boro, puede utilizarse en un factor de relación molar, entre el boro y el metal del metaloceno, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre aproximadamente 1 : 1 y aproximadamente 10 : 1; de una forma preferible, dentro de unos márgenes situados entre 1 : 1 y 2 : 1; de una forma más preferible, en un factor de relación correspondiente a un valor de aproximadamente

50 1:1.

55

Son ejemplos no limitativos de los compuestos de la fórmula D^+E^- , los siguientes:

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de tributilamonio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tributilamonio,
 60 Tetrakis(trifluorometilfenil)borato de tributilamonio,
 Tetrakis(4-fluorofenil)borato de tributilamonio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilbenzilamonio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilhexilamonio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 65 Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilbencilamonio,

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilhexilamonio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(propil)amonio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(ciclohexil)amonio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,
 5 Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de ferrocenio,
 Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de ferrocenio.

10 Los compuestos orgánicos utilizados como compuesto c), son aquéllos de la fórmula H_jAlU_{3-j} ó $H_jAl_2U_{6-j}$ de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba.

15 Los catalizadores de la presente invención, pueden también soportarse como un soporte inerte. Esto, se consigue procediendo a depositar el compuesto de metaloceno a) ó el producto de la reacción de éste con el componente b), o el componente b) y, a continuación, el compuesto de metaloceno a), sobre un soporte inerte. El soporte, puede ser un sólido poroso, tal como talco, silicato laminar, un óxido inorgánico, o un polímero en polvo, finalmente dividido (como, por ejemplo, poliolefina). Los óxidos inorgánicos apropiados, pueden encontrarse entre los óxido de los elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 y 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos de óxidos que se prefieren, como soportes, incluyen al dióxido silicio, al óxido de aluminio, y también, a los óxidos mezclados de los elementos consistentes en calcio, aluminio, silicio, magnesio ó titanio, y de aluminio, y también, las correspondientes mezclas de óxidos, haluros de magnesio, copolímeros de estireno / divinilbenceno, polietileno ó polipropileno. Otros óxidos inorgánicos que pueden utilizarse solos o en combinación, con los soportes de óxidos preferidos, anteriormente mencionados, arriba, son, por ejemplo, los MgO , ZrO_2 , TiO_2 ó B_2O_3 .

25 Una clase apropiada de soportes que puede utilizarse, es aquélla constituida por soportes orgánicos porosos, funcionalizados con grupos que tienen átomos activos de hidrógeno. Son particularmente apropiados, aquéllos, en los cuales, el soporte orgánico, es un polímero de estireno, parcialmente reticulado. Los soportes de este tipo, se describen en la solicitud de patente europea EP – 633 272.

30 Otra clase de soportes inertes particularmente apropiados para el uso en concordancia con la presente invención, es aquélla consistente en prepolímeros porosos de poliolefina, de una forma particular, polietileno.

Otra clase de soportes inertes particularmente apropiados para su uso en concordancia con la presente invención, es aquéllas consistente en haluros de magnesio, porosos, tales como los que se describen en la solicitud de patente internacional WO 95 / 32 995.

35 Los materiales de soporte utilizados, tienen, de una forma preferible, un área de superficie específica correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 hasta 1,000 m^2/g , un volumen de poros, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,1 hasta 5 ml/g, y un tamaño medio de partícula, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 hasta 500 μm . Se da una preferencia, a los soportes que tienen un área superficie específica, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 50, hasta 500 m^2/g , un volumen de poros, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,5 hasta 3,5 ml/g, y un tamaño medio de partícula, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 hasta 350 μm . Se otorga una preferencia particular, a soportes que tienen un área de superficie específica, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 200, hasta 400 m^2/g , un volumen de poros, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,8 hasta 3,0 ml/g, y un tamaño medio de partícula, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 hasta 300 μm .

50 El soporte inorgánico, puede someterse a un tratamiento térmico, como por ejemplo, para eliminar el agua absorbida. Tal tipo de tratamiento se lleva a cabo, de una forma general, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 80 hasta 300°C, de una forma preferible, desde 100 hasta 200°C, llevándose a cabo, el secado una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde 100 hasta 200°C, de una forma preferible, mediante la acción de presión reducida y / o una manta de gas inerte (como por ejemplo, nitrógeno), o bien, el soporte inorgánico, puede calcinarse a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde 200 hasta 1,000°C, para producir la estructura deseada de sólido / o depositar la concentración de OH deseada, sobre la superficie. El soporte, puede también tratarse químicamente, utilizando desecantes de costumbre, tale como los consistentes en alquilos metálicos, de una forma preferible, alquilaluminios, clorosilanos ó $SiCl_4$, ó también, metilaluminoxano. Los procedimientos de tratamiento apropiados, se describen, por ejemplo, en el documento de patente WO 00 /31 090.

65 El material de soporte inorgánico, puede también modificarse químicamente. Así, por ejemplo, un tratamiento de gel de sílice con $(NH_4)_2SiF_6$, conduce a la fluoración de la superficie del gel de sílice, o tratamientos con geles de sílice con silanos que contienen grupos que contienen nitrógeno, flúor, ó azufre, conducen a las superficies de gel de sílice correspondientemente modificadas.

Los materiales orgánicos de soporte, tales como las poliolefinas en polvo finamente divididas (como por ejemplo, polietileno, polipropileno ó poliestireno), pueden también utilizarse y, de una forma preferible, éstos se liberan del mismo modo, de humedad adherida, residuos de disolventes u otras impurezas, por mediación de operaciones apropiadas de purificación y de secado, antes del uso. Es también posible, el proceder a utilizar soportes de polímeros funcionalizados, como por ejemplo, soportes a base de poliestireno, por mediación de cuyos grupos funcionales, como por ejemplo, grupos amonio o grupos hidroxilo, puede inmovilizarse por lo menos uno de los componentes catalizadores. El compuesto sólido obtenido mediante el soporte del sistema catalizador objeto de la presente invención, sobre un soporte, en combinación con la adición adicional de compuesto de alquilaluminio, bien ya sea purificado, o bien ya sea puesto previamente en reacción con agua, en caso necesario, puede utilizarse de una forma exitosa, en la polimerización en fase de gas o de suspensión.

El sistema catalizador de la presente invención, puede utilizarse en un procedimiento de polimerización en suspensión.

Para los propósitos de la presente invención, el término polimerización en solución, significa, de una forma preferible, el hecho de que, el polímero, es completamente soluble en el medio de polimerización, a la temperatura de polimerización utilizada, y en rango de concentración, correspondiente a un porcentaje de por lo menos un 5%, en peso; de una forma más preferible, en un rango de concentración comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 5% hasta un 50%, en peso.

Con objeto de tener el polímero completamente soluble en el medio de polimerización, puede utilizarse una mezcla de monómeros para copolímeros, o únicamente un monómero para homopolímeros, en presencia de un disolvente inerte. Este disolvente, puede ser un hidrocarburo alifático o cicloalifático, tal como hexano, heptano, isoctano, ciclohexano y metilciclohexano. Es también posible, el proceder a utilizar un alcohol mineral, o una fracción de gasóleo diesel, hidrogenado. Asimismo, pueden también utilizarse hidrocarburos aromáticos, tales como el tolueno. Los disolventes preferidos para ser utilizados, son el ciclohexano y el metilciclohexano. En el caso en el que se utilice propileno como monómero, para la obtención de copolímeros de propileno en procesos de polimerización en solución, el contenido de propileno, en la fase líquida del medio de polimerización es, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 5% hasta un 60%, en peso; de una forma preferible, dentro de unos márgenes que van desde un 20% hasta un 50%, en peso.

El sistema catalizador que comprende el compuesto de metaloceno de la fórmula (I), puede utilizarse para la preparación de poliolefinas, de una forma particular, para la preparación de alfa-olefinas, en unos altos rendimientos productivos, para proporcionar polímeros que tengan un alto peso molecular. Así, por lo tanto, un objetivo adicional de la presente invención, es un procedimiento para preparar un polímero de alfa-olefina, que comprende el poner en contacto, bajo condiciones de polimerización, una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2\text{-CHA}$, en donde, A, es hidrógeno ó un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema catalizador, de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba.

Son ejemplos no limitativos de alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2\text{=CHA}$, los siguientes: etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, y las alfa-olefinas preferidas, son etileno, propileno y 1-buteno.

Los compuestos de metaloceno de la fórmula (I) objeto de la presente invención, son particularmente apropiados para la homo- y copolimerización de propileno. De hecho, el sistema catalizador a base de metaloceno de la presente invención, cuando se utiliza para la homo- ó copolimerización de propileno, son aptos para proporcionar polímeros que tienen un alto peso molecular, en unos altos rendimientos productivos, también, a altas temperaturas, haciendo posible, con ello, el utilizarlos en plantas industriales que utilicen unas temperaturas de polimerización mayores de 50 °C, y las cuales pueden encontrarse comprendidas dentro de unos márgenes situados entre los 60 °C y los 200 °C, de una forma preferible, comprendidas dentro de unos márgenes situados entre los 80 °C y los 120 °C.

Tal y como se ha mencionado, anteriormente, arriba, los compuestos de metaloceno de la fórmula (II), son apropiados, de una forma particular, para la copolimerización de propileno, y así, por lo tanto, un objetivo adicional de la presente invención, es un procedimiento para la preparación de copolímeros de propileno, el cual comprende la etapa de la puesta en contacto, bajo unas condiciones de polimerización, propileno, con etileno o una o más alfaolefinas de la fórmula $\text{CH}_2\text{=CHA}^1$, en donde, A¹, es un radical alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema catalizador descrito anteriormente, arriba. Este procedimiento, se lleva a cabo, de una forma preferible, en solución, de la forma que ha se descrito anteriormente, arriba.

Los ejemplos de alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2\text{=CHA}^1$, son etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno y, de una forma preferible, las alfa-olefinas, son etileno y 1-buteno; siendo la alfa-olefina mayormente preferida, el etileno.

El contenido de unidades de alfa-olefina, en el copolímero de propileno objeto de la presente invención, es el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0,1% hasta un 90%, por mol; de una forma preferible, éste es el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que

van desde un 5%, por mol, hasta un 70%, por mol; de una forma mayormente preferible, éste es el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 10%, por mol, hasta un 60%, por mol.

Los compuestos de metalloceno de la presente invención, son también particularmente apropiados para la preparación de copolímeros de etileno y alfa-olefinas superiores, tales como el propileno, el 1-buteno, el 1-hexeno, el 1-octeno. Los copolímeros, tienen un contenido de comonómero, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 5%, por mol, hasta un 50%, por mol. Son particularmente preferidos, los copolímeros de etileno / 1-buteno, que tienen un contenido de unidades derivadas de 1-buteno, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 5%, por mol, hasta un 50%, por mol.

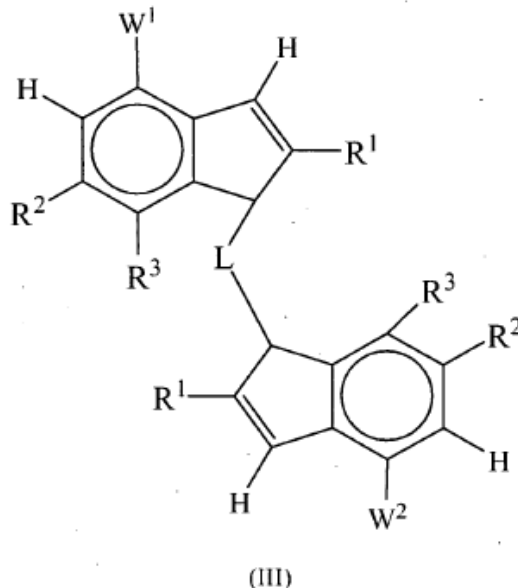
Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, el procedimiento para la polimerización de olefinas en concordancia con la presente invención, puede llevarse a cabo en la fase líquida, en presencia o ausencia de un disolvente hidrocarburo inerte, tal como en una suspensión, o en la fase de gas. El disolvente hidrocarburo, puede ser, o bien ya sea aromático, como el tolueno, o bien ya sea alifático, como el hexano, el heptano, el isobutano o el ciclohexano.

Como regla general, la temperatura de polimerización, se encuentra generalmente comprendida dentro de unos márgenes situados entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$, siendo ésta, de una forma preferible la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y de una forma más preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. La presión de polimerización, se encuentra comprendida, de una forma general, dentro de unos márgenes situados entre 0,5 y 100 bar.

Cuanto más baja es la temperatura de polimerización, más altos son los pesos moleculares resultante de los polímeros obtenidos.

Los rendimientos productivos de la polimerización, dependen de la pureza del compuesto de metalloceno del catalizador. Los compuestos de metalloceno obtenidos mediante el procedimiento de la invención, pueden utilizarse, por lo tanto, como tales, o estos pueden someterse a tratamientos de purificación.

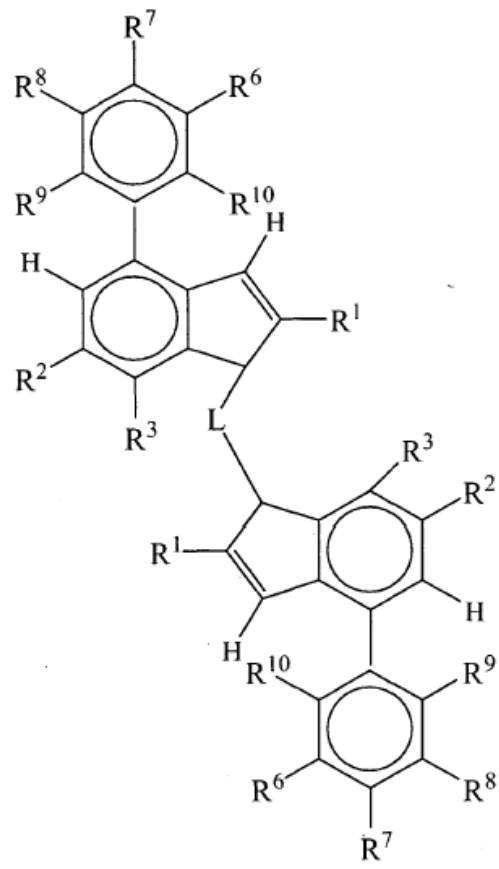
Un objetivo adicional de la presente invención, es un ligando de la fórmula (III)



o sus isómeros de doble enlace

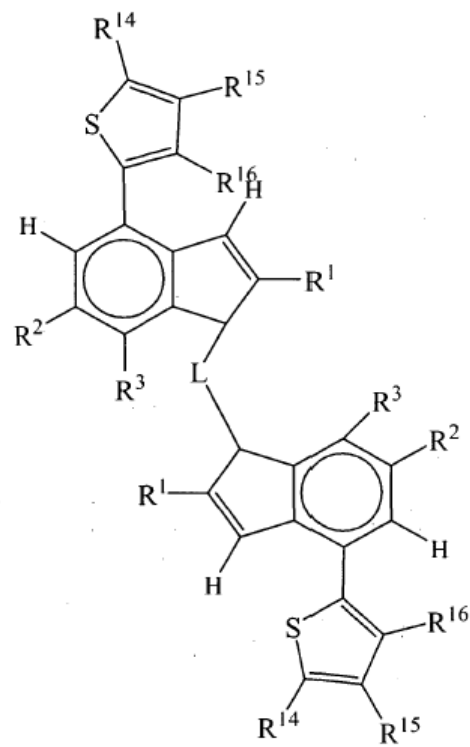
en donde, L, R^1 , R^2 , R^3 , W^1 y W^2 , tienen los significados reportados anteriormente, arriba.

Los ligandos preferidos, tienen las fórmulas (IIIa) ó (IIIb):



(IIIa)

5



(IIIb)

o sus isómeros de doble enlace
en donde, L; $R^1 - R^{16}$, tienen los significados reportados anteriormente, arriba.

5 Los compuestos de metalloceno de la fórmula (I), pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de hacer reaccionar el di-anión, con un metal de transición apropiado, tal como un tetrahaluro metálico, tal como, por ejemplo, el tetracloruro de circonio. El di-anión, puede obtenerse, por ejemplo, mediante la desprotonización del ligando de la fórmula (III), como por ejemplo, mediante la utilización de un compuesto de organolitio, tal como el butilo ó el metil-litio. Los procedimientos anteriormente mencionados, arriba, se llevan a cabo, de una forma preferible, en un disolvente aprótico, bien ya sea polar o bien ya sea apolar. Dicho disolvente aprótico es, de una forma preferible, un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo aromático, opcionalmente, halogenado, o un éter; de una forma más preferible, éste se selecciona de entre el benceno, el tolueno, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el diclorometano, el éter dietílico, el tetrahidrofurano, o mezclas de entre éstos. El procedimiento anteriormente mencionado, arriba, se lleva a cabo a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los -100°C hasta los $+80^{\circ}\text{C}$, de una forma preferible, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20°C hasta los $+70^{\circ}\text{C}$.

Los ejemplos que se facilitan a continuación, se proporcionan para ilustrar la invención, pero sin pretender limitarla.

20 Ejemplos

Los ejemplos que se facilitan a continuación, se proporcionan para ilustrar la invención, y no para limitarla.

25 Caracterización general

Viscosidad intrínseca (I.V.) en tetrahidronaftaleno

La viscosidad intrínseca (I.V.), se midió en tetrahidronaftaleno (THN), a una temperatura de 135°C .

30 Temperatura de fusión (T_m)

Las mediciones calorimétricas, se realizaron mediante la utilización de un calorímetro de exploración diferencial DSC de la marca Mettler. El instrumento, se calibra con patrones de indio y estaño. La muestra, pesada (6 – 8 mg), se selló en bandejas de aluminio, se calentó a una temperatura de 200°C , a una tasa de $20^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, y se mantuvo a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de 5 minutos. De una forma sucesiva, después de proceder a enfriar a una temperatura de 5°C , y de mantenerse durante un transcurso de tiempo de 5 minutos, a esta temperatura de 5°C , la muestra, se calentó, a una temperatura de 200°C , a una tasa de $20^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. En esta segunda pasada de calentamiento, la temperatura pico, se asumió como siendo la temperatura de fusión (T_m), y el área, como la entalpía global de fusión (ΔH).

40 Cromatografía de permeación en gel (CPC)

La cromatografía de permeación en gel, se llevó a cabo a una temperatura de 135°C , en 1,2,4-triclorobenceno, utilizando un aparato cromatografía de permeación en gel, del tipo "Waters 150C GPC apparatus"

45 Medición mediante ^{13}C -NMR

La microestructura del polímero, se investigó, mediante un análisis de ^{13}C -NMR. Las muestras, se disolvieron con una concentración de un 8%, peso / volumen, en 1,1,2,2-tetracloroetano- d^2 , a una temperatura de 120°C . Los espectros de de ^{13}C -NMR, se obtuvieron a una temperatura de 120°C , en un espectrómetro del tipo Bruker DPX400, operando a 100,61 MHz. Cada espectro, se obtuvo con una pulsación de 90°C , 12 segundos entre pulsaciones, y CPD (WALTZ 16), para eliminar el acoplamiento de ^1H - ^{13}C . Se almacenaron aproximadamente 1500 datos transitorios, en 32 K puntos de datos, utilizando una ventana espectral de 6000 Hz.

55 En el caso de polipropileno isotáctico, el pico de mmmm, a 12,8 ppm, es el que se utilizó como referencia interna, y la distribución las pentadas, y las cantidades de los regioerrores, se determinaron según se describe por parte de Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. Chem. Rev. 2000, 100, 1253.

60 En el caso de los copolímeros de etileno – propileno, las asignaciones de los picos, se realizaron en concordancia con Randall [1] y Tritto[2], y la distribución de las triadas y las composiciones de los polímeros, se determinó en concordancia con Kakugo.[3].

65 El pico $S_{\delta\delta}$, a 29,9 ppm (nomenclatura en concordancia con la referencia 4), se utilizó como referencia interna. El producto de los factores de reactividad $r_1 \times r_2$, se calculó a partir de las triadas, en concordancia con Carman.[4].

- [1] J. C. Randall, *Macromol. Chem Fys.* 1989, C29, 201.
 [2] I. Tritto, Z. Fan, P. Locatelli, M. Sacchi, I. Carmurati, M. Galimberti, *Macromolecules* 1995, 28, 3342.
 [3] M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, T. Miyatake, *Macromolecules* 1982, 15, 1150.
 [4] C. J. Cannan, R. A. Harrington, C. E. Wilkes, *Macromolecules* 1977, 10, 535.

5

Compuestos químicos y caracterización

Todos los compuestos químicos, se manipularon utilizando las técnicas estándar de Schlenk.

10 El metilalumoxano (MAO), se recibió de procedencia de la firma Albemarle, como una solución en tolueno al 30% peso / peso, y se utilizó tal cual.

El dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-inden-1-il)diclorocirconio racémico (C1), se preparó en concordancia con las enseñanzas de la patente europea EP 576970;

15

El dimetilsililbis(2-metil-4-(4-tert.-butilfenil)-inden-1-il)diclorocirconio racémico (C2), se preparó en concordancia con las enseñanzas del documento de patente internacional WO 98 / 40 331 (ejemplo 65).

Síntesis del rac-dimetilsilil(2-metil-4(4-tert.-butilfenil)-6-tert.-butilinden-1-il)diclorocirconio (A1)

20



Ácido 3-(2-bromo-4-tert.-butilfenil)-2-metilpropanóico

25 Se procedió a añadir N-bromosuccinimida (98 g, 0,55 mol) y 0,5 g de peróxido de benzoilo, a una solución de 2-bromo-4-tert.-butil-1-metilbenceno (113,5 g, 0,5 mol) en CCl₄ (500 ml). La mezcla resultante, se sometió a reflujo, durante un transcurso de tiempo de 6 horas, se enfrió a una temperatura de 20 °C y se filtró. El filtrado resultante, se evaporó y, éste, se utilizó sin ninguna purificación adicional. Se procedió a tratar una solución de dietilmetilmalonato sódico, preparado a partir de 104,5 g (0,6 mol) de malonato de dietilo y 40,8 g de etilato sódico, en 500 ml de etanol absoluto, mediante procedimiento de goteo, con 2-bromo-1-(bromometil)-4-tert.-butilbenceno (0,5 mol). La mezcla resultante, se sometió a reflujo, durante un transcurso de tiempo de 4 horas, ésta se trató con una solución de NaOH (50 g, 1,25 mol) en agua (60 ml), y se sometió a reflujo, durante un transcurso de tiempo de 2 horas y, a continuación, se vertió en agua (11), para, finalmente, lavarla con tolueno (2 x 100 ml). La solución acuosa, se trató con 130 ml de HCl al 35%. La mezcla resultante, se extrajo con cloroformo (4 x 250 ml), la fase orgánica, se secó sobre MgSO₄ y se evaporó. El residuo, se calentó, a una temperatura de 160-170 °C, durante un transcurso de tiempo de 15 minutos, proporcionando el producto (92 g, rendimiento a partir del 1-tert.-butil-4-metilbenceno 60%).

30

35

4-Bromo-6-tert.-butil-2-metil-1-indanona

40 Se procedió a agitar una mezcla de ácido 3-(2-bromo-4-tert.-butilfenil)-2-metilpropanóico (46 g, 150 mmol) y SOCl₂ (18 ml, 220 mmol), durante un transcurso de tiempo de 1 hora, a una temperatura de 40 °C. El exceso de SOCl₂, se eliminó, mediante la acción del vacío. El residuo, se disolvió en CH₂Cl₂ (50 ml) y éste se añadió a una temperatura de 0 °C, a una suspensión de 20 g de AlCl₃ en CH₂Cl₂ (200 ml). La mezcla de reacción, se agitó, durante el transcurso de toda la noche, y se vertió en agua / hielo (500g), que contenía 50 ml de HCl concentrado. La fase orgánica, se recogió, se lavó con agua, se secó sobre MgSO₄, y se evaporó. El residuo, se destiló, en unas condiciones de temperatura / presión de 125 – 130 °C / 0,5 tor, proporcionando 32 g (76%) de producto.

45

¹H NMR (CDCl₃, 20 °C) δ: 7,83 (d, 1H); 7,75 (d, 1H); 3,32 (q, 1H); 2,77 (m, 1H); 2,64 (dd, 1H); 1,36 (s, 9H); 1,35 (d, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 20 °C) δ: 208,78; 153,29; 150,33; 138,00; 135,06; 121,68; 119,37; 42,26; 35,34; 34,89; 31,14; 16,18

50

6-tert.-Butil-4-(4-tert.-butilfenil)-2-metil-1-indanona

Se procedió a añadir Pd(OAc)₂ (0,3 g, 3 mol %) y PPh₃ (0,7 g, 3 mol %), a una mezcla, bien agitada, de 4-bromo-6-tert.-butil-2-metil-1-indanona (12,65 g, 45 mmol), ácido tert.-butilfenilbónico (11,2 g, 63 mmol) y Na₂CO₃ (13,4 g, 126 mmol)

5 en DME (170 ml) - H₂O (56 ml). La mezcla resultante, se sometió a reflujo, en régimen de agitación, durante un transcurso de tiempo de 6 horas, se vertió en agua, se añadió CHCl₃ (300 ml), se separó la fase orgánica, se lavó con agua, se secó sobre MgSO₄, se evaporó se purificó, mediante gradiente de cromatografía de columna (hexano / cloroformo, de 4 : 1 a 1 : 1). EL rendimiento productivo fue de 10,84 g (72 %).

¹H NMR (CDCl₃, 20 °C) δ: 7,83 (d, 1H); 7,71 (d, 1H); 7,55 (d, 2H); 7,46 (d, 2H); 3,43 (q, 1H); 2,79 (m, 2H); 1,43 (s, 9H); 1,42 (s, 9H); 1,35 (d, 3H).

10 ¹³C NMR (CDCl₃, 20 °C) δ: 209,75; 151,35; 150,38; 148,34; 139,44; 136,63; 132,59; 128,05; 125,37; 119,03; 42,41; 34,77; 34,48; 34,43; 31,27; 31,23; 16,15

5-tert.-Butil-2-metil-7-tert.-butilfenil-1H-indeno

15 Se procedió a añadir 5-tert.-butil-7-(4-tert.-butilfenil)-2-metil-1-indanona (10,37 g, 31 mmol) en Et₂O (150 ml), mediante procedimiento de goteo y a una temperatura de 0 °C, a LiAlH₄ (0,6 g, 16 mmol) en Et₂O (100 ml). Después de un transcurso de tiempo de 1 hora, en régimen de agitación, se procedió a añadir HCl al 5% (50 ml), se separó la fase orgánica, y se extrajo el agua, en Et₂O (2x50 ml). La fase orgánica combinada, se lavó con Na₂CO₃ acuoso, se secó sobre MgSO₄, y se evaporó. El residuo, se disolvió en benceno (500 ml), se procedió a añadir p-TSA (1 g) y, la

20 mezcla resultante, se sometió a reflujo, durante un transcurso de tiempo de 10 minutos, se enfrió, se lavó con agua, se secó sobre MgSO₄, se evaporó, y se secó, bajo la acción del vacío. vacuo. El rendimiento productivo, fue de 9,9 g (aproximadamente cuantitativo); aceite viscoso de tonalidad amarilla.

¹H NMR (CDCl₃, 20 °C) δ: 7,61 (m, 4H); 7,43 (d, 1H); 7,32 (d, 1H); 7,64 (q, 1H); 3,48 (s, 2H); 2,24 (d, 3H); 1,51 (s, 18H).

25 ¹³C NMR (CDCl₃, 20 °C) δ: 150,02; 149,59; 146,34; 146,19; 138,80; 137,89; 136,49; 128,00; 127,24; 125,15; 121,47; 115,84; 42,37; 34,64; 34,44; 31,61; 31,33; 16,67

Bis(6-tert.-butil-2-metil-4-tert.-butilfenil-1H-inden-1-il)(dimetil)silano

30 Se procedió a enfriar una solución de 5-tert.-butil-2-metil-7-tert.-butilfenil-1H-indeno (5,0 g, 15,7 mmol) en Et₂O (70 ml), a una temperatura de -40°C, y se añadió n-BuLi en hexano (1,6M, 9,81 ml, 15,7 mmol). Se dejó que, la mezcla resultante, se calentara a la temperatura ambiente, se agitó durante un transcurso de tiempo de 3 horas, y se enfrió, a una temperatura de -60 °C. Se procedió a añadir CuCN (42 mg, 0,47 mmol) y SiMe₂Cl₂ (0,95 ml, 7,85 mmol) en Et₂O (20 ml). Se dejó que, la mezcla resultante, se calentara a la temperatura ambiente, y se agitó durante un

35 transcurso de tiempo de 16 horas. Se añadieron H₂O (20 ml) y benceno (150 ml) y la fase orgánica, se separó, se secó sobre MgSO₄, se pasó a través de gel de sílice, y se evaporó. El residuo, se secó, bajo la acción del vacío (sólido de tonalidad amarillo pálido) y se utilizó en la siguiente etapa, sin ninguna purificación adicional.

¹H NMR (CDCl₃, 20 °C) δ: 7,62-7,40 (grupo de m, 12H, CAr-H); 6,91 (bs); 6,88 (bs) {2H, -CH=}; 3,86 (s); 3,82 (s) {2H, >CH-}; 2,31 (bs); 2,25 (bs) {6H, -C-CH₃}; 1,49 (s); 1,47 (s); 1,46 (s); 1,45 (s) {36H, -C(CH₃)₃}; -0,06 (bs); -0,10 (bs); -0,11 (bs) {6H, Si-CH₃}.

40

Synthesis del rac-dimetilsilil(2-metil-4(4-tert.-butilfenil)-6-tert.-butilinden-1-il)diclorocirconio

45 Se procedió a disolver el bis(6-tert.-butil-2-metil-4-tert.-butilfenil-1H-inden-1-il)(dimetil)silano (7,85 mmol) obtenido anteriormente, arriba, en Et₂O (80 ml), se enfrió a una temperatura de -40 °C, y se añadió n-BuLi (1,6 M en hexano, 10,4 ml, 16,7 mmol). Se dejó que, la mezcla de reacción, se calentara a la temperatura ambiente, ésta se agitó durante un transcurso de tiempo de 3 horas, y se evaporó. El sólido de tonalidad amarillo-marrón resultante, se suspendió en pentano (200 ml), se enfrió a una temperatura de -60 °C, y se añadió ZrCl₄ (1,94 g, 8,33 mmol). Después de un transcurso de tiempo de 5 minutos, se añadió Et₂O (1 ml). Se dejó que, la mezcla resultante, se calentara a la temperatura ambiente, se agitó durante un transcurso de tiempo adicional de 16 horas, y filtró. El residuo, se extrajo mediante evaporación, mediante pentano / CH₂Cl₂ (2 : 1), proporcionando una mezcla de isómeros (1,12 g, 16,7%). Esta mezcla, se recrystalizó en pentano / CH₂Cl₂ (5 : 1) proporcionando la forma rac pura (0,11 g, 3,3 %).

50 ¹H NMR (CDCl₃, 20 °C) δ: 7,57 (bs, 2H); 7,56 ("d", 4H); 7,47 ("d", 4H); 7,46 (bs, 2H) {CAr-H}; 6,87 (s, 2H, H of C5 ring); 2,25 (s, 6H, C-CH₃); 1,35 (s, 6H, Si-CH₃); 1,33 (s, 18H, -C(CH₃)₃); 1,32 (s, 18H, -C(CH₃)₃);

55

Preparación de los sistemas catalizadores.

Sistema catalizador S1A1

60 Se procedió a añadir una solución de 9,9 ml de TIBA / ciclohexano (113 g / l), con 2,4 ml de una solución de MAO / tolueno, para obtener un factor de relación molar de MAO / TIBA de 2 : 1. La solución, se agitó, durante un transcurso de tiempo de 1 hora, a la temperatura ambiente, y ésta se transfirió a un matraz de Schlenk, de 50 ml de

capacidad, que contenía 20,8 mg de Al. Esta solución, se diluyó con 23,5 ml de ciclohexano, para alcanzar una concentración de 50 g_{TOT} / l y 0,582 g_{metaloceno} / l.

Sistema catalizador S2C1

5 Se procedió a mezclar un solución de 39,1 ml de TIBA / isododecano (90 g / l), con 7,4 ml de MAO / tolueno, para obtener un factor de relación molar de MAO / TIBA, de 2 : 1. La solución, se agitó, durante un transcurso de tiempo de 1 hora, a la temperatura ambiente, y transfirió a un matraz de Schlenk de 50 ml de capacidad, que contenía 55,8 mg de C1. La mezcla resultante, se diluyó con 9,8 ml de isododecano, para proporcionar un solución de 100 g_{TOT} / l y 0,99 g_{metaloceno} / l.

Sistema catalizador S3C1

15 Se procedió a mezclar 39,1 ml de una solución de TIBA / ciclohexano (113 g / l), con una solución de 2,8 ml de MAO / tolueno, para obtener un factor de relación molar de MAO / TIBA de 2 : 1. La solución, se agitó, durante un transcurso de tiempo de 1 hora, a la temperatura ambiente, y se transfirió un matraz de Schlenk, de 50 ml de capacidad, que contenía 21,1 mg de Cl. Esta solución, se diluyó con 6,78 ml de ciclohexano, para proporcionar una solución de tonalidad naranja, de una concentración de 100g_{TOT} / l y 0,99 g_{metaloceno} / l.

Sistema catalizador S4C2

20 Se procedió a mezclar 8,1 ml de una solución de TIBA/isododecano (110 g / l), con 1,9 ml de una solución de MAO / tolueno, para obtener un factor de relación molar de MAO / TIBA de 2 : 1. La solución, se agitó, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a añadir 25 mg de C2, para proporcionar una solución clara, la cual se diluyó 4,4 ml de tolueno, para obtener concentración de 100g_{TOT} / l y 1,74 g_{metaloceno} / l.

Ejemplos de polimerización de propileno

30 El procedimiento de polimerización y las condiciones para cada test de ensayo, se describen en detalle, abajo, a continuación, y estos datos, se encuentran también recolectados en la Tabla 1.

Los resultados del análisis realizado en las muestras de polímero, se encuentran recopilados en la Tabla 2.

Ejemplo 1

Se procedió a purificar, como paso previo, una autoclave de 4,4 l de capacidad útil, provisto de doble manta y equipada con un agitador de accionamiento mecánico y un vial de acero inoxidable, de 35 ml de capacidad útil, y conectado a un termostato para el control de la temperatura, para cuyo proceso previo de purificación, se procedió a un lavo con una solución de Al(i-Bu)₃ en hexano y se secó, a una temperatura de 50 °C en una corriente de nitrógeno.

40 Se cargaron después, a la temperatura ambiente, 6 mmol de Al(i-Bu)₃ (como una solución en hexano de 100 g / l), 629 g de ciclohexano y 732 g de propileno y, la autoclave, se ajustó, mediante el termostato, a una temperatura de 100 °C (la temperatura de polimerización). Bajo estas condiciones, la composición líquida, a una temperatura de 100248C, se calcula como siendo la correspondiente a un valor de relación del 50% / 50%, en peso, de propileno / ciclohexano.

Se procedió a inyectar, en la autoclave, 4 ml de sistema catalizador S1A1, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de la acero inoxidable. Se introdujo propileno, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener un presión correspondiente a un valor de 35 bar – g; se consumieron 53 g de propileno.

50 A continuación, se procedió a abrir la válvula de descarga de la autoclave y, el polímero, se descargó, en un tanque de acero calentado, que contenía agua, a una temperatura de 70 °C. Se desconectó el sistema de calentamiento y, se introdujo un flujo de nitrógeno de 0,5 bar – g. Después de proceder a agitar a la temperatura ambiente, se abrió el tanque de acero y se recogió el polímero húmedo. El polímero húmedo, se secó, bajo la acción de presión reducida, a una temperatura de 70°C. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1, y la caracterización del polímero obtenido, se encuentra recopilado en la Tabla 2:

Ejemplo comparativo 2

60 Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, se inyectaron, en la autoclave, 5 ml del sistema catalizador S2C1, el cual contenía una mezcla de catalizador / cocatalizador (solución de 0,99 mg metaloceno / ml solución), por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través de un vial de acero inoxidable. Se introdujo propileno, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una presión de 31,5 bar – g, para un consumo total de 43,7 g de propileno.

ES 2 371 492 T3

El polímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1 y, la caracterización del polímero obtenido, se encuentra recopilada en la Tabla 2.

5 Tabla 1

Ejemplo	Sistema catalizador	Metaloceno (mg)	P (bar – g)	T (minutos)	Propileno absorbido	Actividad Kg _{POL} /g _{cat}
1	S1A1	2,33	32	30	53	24,3
2*	S2C2	4,95	31,5	40	43,7	6,8

Actividad en kg del polímero, por gramo de metaloceno, promediado en un transcurso de tiempo de 30 minutos.

10 *Ejemplo comparativo

Tabla 2

Ejemplo	I.V. dl/g	T _m °C	mmmm (%)	mrrm (%)	2,1 (%)	3,1 (%)	M _n (10 ⁻³)	M _w (10 ⁻³)	M _w / M _n
1	2,1	150,1	96,1	0,14	0,5	0,17	n. d.	n. d.	n. d.
2*	1,5	154,6	96,6	0,30	0,30	0,11	109	246	2,3

15 n. d. = no disponible

Ejemplos de copolimerización de propileno / etileno.

20 Ejemplo 3

Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 720 g de ciclohexano, 35 g de etileno y 654 g de propileno. Se inyectaron, en la autoclave, 4 ml de solución del sistema catalizador S1A1, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

25 Se introdujo una mezcla de etileno / propileno, en una relación de mezcla, en porcentaje, de 10%/90%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener la presión de 35 bar – g: se consumieron 103,4 g de propileno y 11,6 g de etileno.

El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3

30 Ejemplo 4

Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 716 g de ciclohexano, 61 g de etileno y 631 g de propileno. Se inyectaron 3 ml de solución del sistema catalizador S1A1, en el interior de la autoclave, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

35 Se introdujo una mezcla de etileno / propileno en una relación porcentual de 17/83%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener la presión de 37 bar – g: se consumieron 17,9 g de propileno y 17,9 g de etileno.

El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

Ejemplo 5

45 Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 776 g de ciclohexano, 72 g de etileno y 647 g de propileno. Se inyectaron 2 ml de solución del sistema catalizador S1A1, en el interior de la autoclave, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

Se introdujo una mezcla de etileno / propileno en una relación de mezcla porcentual de 21/79%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener la presión de 39 bar – g: se consumieron 30,5 g de propileno y 8 g de etileno.

50 El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 6

55 Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 720 g de ciclohexano, 35 g de etileno y 654 g de propileno. Se inyectaron 3 ml de solución del sistema catalizador S3C1, en el interior de la autoclave, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

Se introdujo una mezcla de etileno / propileno en una relación de mezcla porcentual de 10/90%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener la presión de 34 bar – g: se consumieron 40 g de propileno y 4,4 g de etileno.

5 El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 7

10 Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 716 g de ciclohexano, 61 g de etileno y 631 g de propileno. Se inyectaron 4 ml de solución del sistema catalizador S3C1, en el interior de la autoclave, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

Se introdujo una mezcla de etileno / propileno en una relación de mezcla porcentual de 17/83%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 20 minutos, para mantener la presión de 37 bar – g: se consumieron 103,7 g de propileno y 21,2 g de etileno.

15 El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 8

20 Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 676 g de ciclohexano, 72 g de etileno y 647 g de propileno. Se inyectaron 2,5 ml de solución del sistema catalizador S3C1, en el interior de la autoclave, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

25 Se introdujo una mezcla de etileno / propileno en una relación de mezcla porcentual de 21/79%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener la presión de 38 bar – g: se consumieron 78,4 g de propileno y 21 g de etileno.

El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 9

30 Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 958 g de ciclohexano, 31 g de etileno y 500 g de propileno, con objeto obtener una composición líquida, a una temperatura de 90°C, y 21 bar-g, correspondiente a una composición líquida una mezcla de un 5%/95%, en peso, de etileno / propileno.

35 Se inyectaron 4 ml de solución del sistema catalizador S4C2, en el interior de la autoclave, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

Se introdujo una mezcla de etileno / propileno en una relación de mezcla porcentual de 11%/89%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener la presión de 21 bar – g: se consumieron 33,7 g de propileno y 4,1 g de etileno.

40 El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 10

45 Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 958 g de ciclohexano, 50 g de etileno y 484 g de propileno, con objeto obtener una composición líquida, a una temperatura de 90°C, y 24 bar-g, correspondiente a una composición líquida una mezcla de un 8%/92%, en peso, de etileno / propileno.

Se inyectaron 4 ml de solución del sistema catalizador S4C2, en el interior de la autoclave, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

50 Se introdujo una mezcla de etileno / propileno en una relación de mezcla porcentual de 16%/31,2%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener la presión de 24 bar – g: se consumieron 31,2 g de propileno y 5,9 g de etileno.

El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 11

55 Se procedió a repetir el procedimiento del ejemplo 1, introduciendo 958 g de ciclohexano, 64 g de etileno y 473 g de propileno, con objeto obtener una composición líquida, a una temperatura de 90°C, y 26 bar-g, correspondiente a una composición líquida una mezcla de un 10%/90%, en peso, de etileno / propileno.

60 Se inyectaron 4 ml de solución del sistema catalizador S4C2, en el interior de la autoclave, por mediación de 4 ml de ciclohexano, a través del vial de acero inoxidable.

Se introdujo una mezcla de etileno / propileno en una relación de mezcla porcentual de 20%/80%, en régimen continuo, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, para mantener la presión de 26 bar – g: se consumieron 86,5 g de propileno y 21,6 g de etileno.

65 El copolímero, se descargó, en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los datos de polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

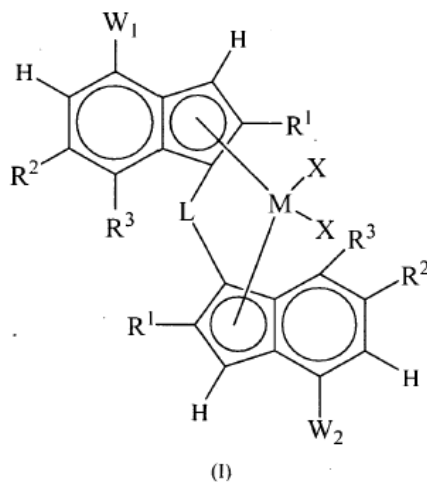
Tabla 3

Ejemplo	Sistema catalizador	mg de compuesto de circonio	P (bar – g)	Actividad Kg _{POL} / G _{cat}	Contenido de etileno	I.V. (dl / g)
3	S1A1	2,3	34 -35	95,1	7,9	1,82
4	S1A1	1,8	37	99,4	13,9	1,68
5	S1A1	1,5	39	48,2	15,8	1,76
6*	S3C1	3,0	34	30,0	8,7	1,13
7*	S3C1	40	37	68,0	14,0	1,09
8*	S3C1	2,5	38	58,5	16,2	1,10
9*	S4C2	7,0	21	12,9	8,1	1,29
10*	S4C2	7,0	24	18,0	13,8	1,16
11*	S4C2	7,0	25,6	37,1	17,2	1,26

- 5 Actividad en kg del polímero, por gramo de metaloceno, promediado en un transcurso de tiempo de 30 minutos.
*Ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

1.- Compuesto de metaloceno, puenteado, de la fórmula (I)



5 en donde,

M, es un átomo de un metal de transición, seleccionado de entre aquéllos pertenecientes al grupo 3, 4 ó a los grupos de los lantánidos o de los actínidos, de la Tabla Periódica de los Elementos;

10 X, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO₂DF₃, OCOR, SR, NR₂, ó PR₂, en donde, R, es un radical alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, ó arilalquilo C₇-C₄₀, cíclico o acíclico, lineal o ramificado; que contiene, de una forma opcional, heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos; o dos grupos X, pueden encontrarse unidos, conjuntamente, para formar un grupo OR'O, en donde, R', es un radical alquilideno C₁-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀, ó arilalquilideno C₇-C₂₀;

15 L, es un grupo de puente, divalente, seleccionado de entre los radicales alquilideno C₁-C₂₀, cicloalquilideno C₃-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀, ó arilalquilideno C₇-C₂₀, que contiene, de una forma opcional, heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos, o es un radical silideno, que contiene hasta 5 átomos de silicio;

20 R¹, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son un radical hidrocarburo C₁-C₄₀, que contiene, de una forma opcional, heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

R², iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son un grupo C(R¹⁹)₂R¹⁸; en donde, R¹⁸ y R¹⁹, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son radicales alquilo C₁-C₂₀;

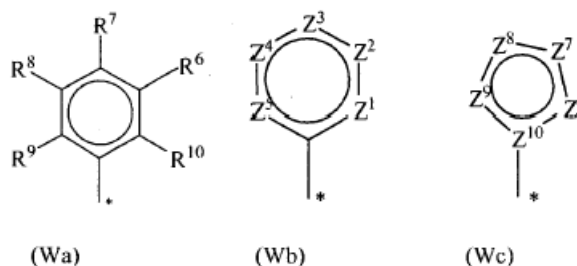
25 R³, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno, ó radicales de hidrocarburo C₁-C₄₀, que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

30 W¹ y W², iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son anillos aromáticos de 5 ó 6 miembros, los cuales pueden contener heteroátomos que pertenecen a los grupos 15 – 16 de la Tabla Periódica de los Elementos; la valencia de cada átomo del citado anillo, se encuentra sustituida con hidrógeno, o ésta puede sustituirse, de una forma opcional, con grupos R⁵, en donde, R⁵, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son radicales hidrocarburo C₁-C₄₀, que contienen, opcionalmente, heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos.

35 2.- El compuesto metaloceno, puenteado, según la reivindicación 1, en donde, de M, es circonio, titanio ó hafnio; X, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo OR'O ó un grupo R, L, es Si(R¹¹)₂ en donde, R¹¹, es un radical alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, ó arilalquilo C₇-C₄₀, cíclico o acíclico, lineal o ramificado.

40 3.- El compuesto puenteado de metaloceno, puenteado, según la reivindicación 1 ó 2, en donde, R², iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son un grupo C(R¹⁹)₂R¹⁸; en donde, R¹⁸, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno ó un radical hidrocarburo C₁-C₄₀, el cual contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

4.- El compuesto de metaloceno, puenteado, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 3, en donde, W¹ y W², se seleccionan de entre el grupo que comprende las siguientes porciones de la fórmula (Wa), (Wb) y (Wc):



en donde, los *, representan el punto en el cual, la porción, se encuentra unida a la porción indenilo del compuesto de la fórmula (I);

5 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno ó radicales hidrocarburos C_1 - C_{40} , que contienen, de una forma opcional, heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

10 Z^1 , es un átomo de nitrógeno, o un grupo CR^{10} ; Z^2 , es un átomo de nitrógeno, o un grupo CR^6 ; Z^3 , es un átomo de nitrógeno, o un grupo CR^7 ; Z^4 , es un átomo de nitrógeno ó un grupo CR^8 ; Z^5 , es un átomo de nitrógeno, o un grupo CR^9 ; con la condición de que, no más de dos grupos, de entre las Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 y Z^5 , sean átomos de nitrógeno;

Z^6 , es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{13} , ó un grupo CR^{13} ; Z^7 , es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{14} , ó un grupo CR^{14} ; Z^8 , es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{15} ó un grupo CR^{15} ; Z^9 , es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{16} ó un grupo CR^{16} ;

15 Z^{10} , es un átomo nitrógeno ó un átomo de carbono, el cual enlaza la porción indenilo de la estructura de la fórmula (I); con la condición de que, no más de 1 grupo, de entre las Z^6 , Z^7 , Z^8 , Z^9 y Z^{10} , sea un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, o un grupo que contiene nitrógeno, seleccionado de entre NR^{13} , NR^{14} , NR^{15} , NR^{16} , y un átomo de nitrógeno;

20 R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno ó radicales hidrocarburos C_1 - C_{40} , que contienen, de una forma opcional, heteroátomos pertenecientes a los grupos 13 – 17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

5.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según la reivindicación 5, en donde, en la porción de la fórmula (Wa), R^7 , es un radical alquilo C_1 - C_{40} , y R^6 , R^8 , R^9 y R^{10} , son átomos de hidrógeno;

25 6.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según la reivindicación 5, en donde, en la porción de la fórmula (Wa), R^{10} y R^8 , son radicales alquilo C_1 - C_{40} , y R^7 , R^8 y R^9 , son radicales hidrógeno.

30 7.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según la reivindicación 5, en donde, en la porción de la fórmula (Wa), R^6 , R^7 y R^9 , son radicales alquilo C_1 - C_{40} , lineales o ramificados, y R^{10} y R^8 , son átomos de hidrógeno.

8.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según la reivindicación 5, en donde, en la porción de la fórmula (Wa), R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^9 , son átomos de hidrógeno;

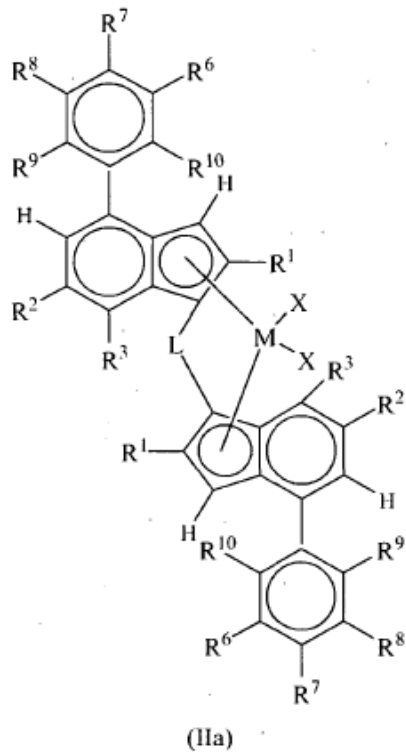
35 9.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según la reivindicación 5, en donde, en la porción de la fórmula (Wb), Z^1 , es un átomo de nitrógeno, y Z^2 , Z^3 , Z^4 y Z^5 son, de una forma respectiva, CR^6 , CR^7 , CR^8 , y CR^9 , en donde, el significado de R^6 , R^7 , R^8 y R^9 , se encuentra descrito en la reivindicación 4.

40 10.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según la reivindicación 5, en donde, en la porción de la fórmula (Wb), Z^3 , es un átomo de nitrógeno, y Z^1 , Z^2 , Z^4 y Z^5 son, respectivamente, CR^{10} , CR^6 , CR^8 y CR^9 , en donde, el significado de R^{10} , R^6 , R^8 y R^9 se encuentra descrito en la reivindicación 4.

45 11.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según la reivindicación 5, en donde, en la porción de la fórmula (Wb), Z^2 , es un átomo de nitrógeno, y Z^1 , Z^3 , Z^4 y Z^5 son, respectivamente, CR^{10} , CR^7 , CR^8 y CR^9 , en donde, el significado de R^{10} , R^7 , R^8 y R^9 se encuentra descrito en la reivindicación 4.

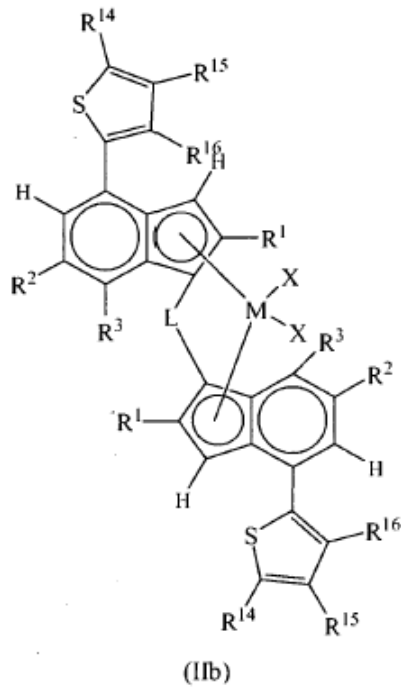
12.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según la reivindicación 5, en donde, en la porción de la fórmula (Wb), Z^6 , es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{16} .

50 13.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 11, que tiene la fórmula (IIa)



en donde,
 M, L, X, R¹, R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ y R¹⁰, tienen los significados descritos en la reivindicación 1.

- 5 14.- El compuesto de metalloceno, puenteado, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 11, que tiene la fórmula (IIb)



- 10 en donde,
 M, L, X, R¹, R², R³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, tienen los significados facilitados descritos en la tabla 1.

- 15.- Un sistema para la polimerización de olefinas, susceptible de poderse obtener procediendo a poner en contacto:
 a) un compuesto de metalloceno de la fórmula (I), según se describe en las reivindicaciones 1 - 13;
 b) por lo menos un alumoxano o un compuesto apto para formar un catión de alquilmetalloceno; y

c) de una forma opcional, un compuesto de organoaluminio.

16.- Un procedimiento para preparar un polímero de alfa-olefina, que comprende el poner en contacto, bajo condiciones de polimerización, una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2\text{-CHA}$, en donde, A, es hidrógeno ó un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema catalizador de la reivindicación 14.

5