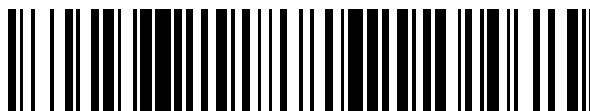


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 046**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C07F 1/02 (2006.01)

C08F 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2002** **E 02790173 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013** **EP 1425318**

54 Título: **Composición organometálica de activación para la (co)polimerización de alfa-olefinas, que comprenden compuestos ciclopentadienilo fluorados**

30 Prioridad:

20.07.2001 IT MI20011554

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

13.05.2013

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI) , IT**

72 Inventor/es:

**SOMMAZZI, ANNA;
MASI, FRANCESCO;
BORSOTTI, GIAMPIETRO;
SANTI, ROBERTO;
CALDERAZZO, FAUSTO;
PAMPALONI, GUIDO y
PASSARELLA VINCENZO**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 403 046 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

Composición organometálica de activación para la (co)polimerización de alfa-olefinas, que comprende compuestos ciclopentadienilo fluorados

[0001] La presente invención se refiere a una composición organometálica de activación para la (co)polimerización de α -olefinas, que comprende por lo menos un compuesto ciclopentadienilo fluorado.

[0002] Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de activación de un complejo metalloceno para formar un catalizador con una alta actividad para la polimerización de α -olefinas, sin boro y con un bajo contenido de otros metales, particularmente aluminio. La presente invención se refiere también a dicho catalizador y a un proceso de polimerización de α -olefinas que hace uso del mismo.

[0003] En general, se sabe en la técnica que el etileno, o en general las α -olefinas, se pueden polimerizar o copolimerizar por medio de procesos de presión baja, media o alta con catalizadores basados en un metal de transición. Un grupo particular de catalizadores activos en la polimerización de olefinas consiste en la combinación de un oxiderivado orgánico de aluminio (en particular, metilaluminoxano o MAO polimérico) con un derivado η^5 -ciclopentadienilo (metalloceno) de un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica de elementos (en la forma aprobada por la IUPAC y publicada por "CRC Press Inc." en 1989). Para una técnica de preparación conocida de los compuestos anteriores, debería hacerse referencia a la descripción de H. Sinn, W. Kaminsky, en Adv. Organomet. Chem., vol. 18 (1980), página 99, y la patente U.S. 4.542.199.

[0004] A pesar de las numerosas ventajas con respecto a la técnica anterior conocida, representada por los catalizadores heterogéneos tradicionales, o denominados Ziegler-Natta, de naturaleza multicéntrica, los catalizadores basados en metallocenos también han demostrado presentar varias desventajas que han limitado su desarrollo industrial. Entre ellas, se pueden mencionar la producción de polímeros todavía con un peso molecular medio insuficiente, especialmente con procesos de polimerización de alta temperatura, una rapidez de activación insatisfactoria del sistema catalítico en procesos caracterizados por tiempos de residencia reducidos en el reactor, el uso de altas cantidades de activador de MAO y la dificultad de preparar y conservar este último a escala industrial.

[0005] En un intento por superar problemas particularmente en relación con el uso de MAO, recientemente se han desarrollado catalizadores del tipo metalloceno, que tienen la capacidad de polimerizar olefinas también sin compuestos de aluminio, o en presencia de una cantidad más limitada de este metal. Estos sistemas se basan comúnmente en la formación de una especie catalítica de naturaleza catiónica, obtenida mediante el contacto de un metalloceno adecuado con un activador que consta de un ácido de Lewis fuerte o, más ventajosamente, una sal organometálica cuyo anión tiene una carga deslocalizada y es coordinante débil, habitualmente un tetraquis-(fluoroaril)borano. Se describen varios sistemas catiónicos de este tipo por ejemplo, en las publicaciones de R. R. Jordan en "Advances of Organometallic Chemistry", vol. 32 (1990), páginas 325 a 387, y de X. Yang et al., en "Journal of the American Chemical Society", vol. 116 (1994), página 10.015, que, junto con una descripción detallada del sector, proporcionan numerosas referencias de patentes sobre la materia.

[0006] No obstante, la actividad de sistemas catalíticos de metallocenos catiónicos es en general menor que la actividad significativa de sistemas que usan metilaluminoxano.

[0007] Además, los métodos conocidos para la preparación de los anteriores activadores iónicos basados en fluoroarilboranos son complejos, con rendimientos no totalmente satisfactorios, que limitan además el uso industrial de catalizadores catiónicos. Otra desventaja la representa la sensibilidad de estos activadores iónicos al aire y la humedad, lo cual hace que su transferencia y almacenamiento sean problemáticos.

[0008] Otro aspecto insatisfactorio de los anteriores catalizadores, tanto iónicos como también basados en MAO, se refiere a su comportamiento en la copolimerización de etileno con otras α -olefinas, y/o dienos adecuados, para producir polietileno lineal de baja densidad o elastómeros olefínicos, en vinculación nuevamente con la dificultad de obtener copolímeros con pesos moleculares suficientemente altos, adecuados para las numerosas aplicaciones del sector. La necesidad de trabajar con cantidades considerables de comonómero para insertar la cantidad deseada en el copolímero, con un aumento consecuente en la velocidad de reacción de la transferencia de cadena, competitiva con la polimerización, y la producción de pesos moleculares insatisfactorios, es de hecho conocida. Este inconveniente resulta todavía más crítico cuando se trabaja con procesos de polimerización de alta temperatura, en los cuales la reacción de transferencia de cadena ya es elevada sin el comonómero.

[0009] Se describen otros sistemas catiónicos basados en metallocenos y aluminatos de fluoroarilo en la solicitud de patente internacional WO 98/07515, que reivindica una mayor actividad catalítica. No obstante, estos catalizadores son relativamente complejos de preparar y son particularmente inestables al aire y la humedad, de manera análoga a aquellos que contienen aniones de boro, y adicionalmente no son fácilmente adaptables a complejos metallocenos no alquilados.

[0010] La solicitud de patente europea EP-A-771882 describe un catalizador del tipo metalloceno que comprende un compuesto polar coordinante débil.

[0011] La solicitud de patente europea EP-A 1013675, a nombre del solicitante, describe recientemente composiciones de activación particulares de complejos de metalloceno, adecuadas para formar catalizadores con una actividad elevada para la (co)polimerización de α -olefinas, que superan por lo menos parcialmente las desventajas anteriores. Estos compuestos de activación se basan en compuestos ampliamente fluorados que comprenden una estructura cíclica di-insaturada que tiene cinco o seis átomos de carbono en el ciclo, combinados con ciertos alquilos metálicos del segundo o tercer grupo de la tabla periódica. Las poliolefinas obtenidas con dichos catalizadores tienen, entre otras cosas, la ventaja de contener cantidades mucho menores de aluminio con respecto a los catalizadores de metalloceno correspondientes basados en activadores tradicionales.

[0012] A pesar de los progresos técnicos realizados, algunos aspectos de estas composiciones catalíticas no son todavía completamente satisfactorios, en referencia particularmente a su estabilidad durante un periodo de tiempo, y a la actividad y preparación de los catalizadores que se derivan de ellas.

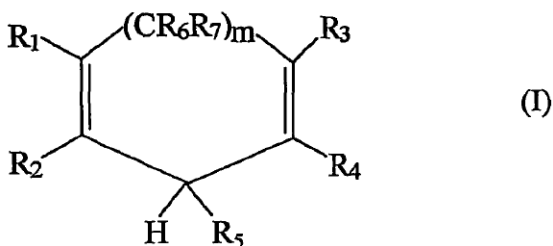
[0013] En particular, resultaría extremadamente útil poder conservar cantidades significativas de composiciones de activación durante periodos de tiempo relativamente prolongados, con el fin de posibilitar su almacenamiento y transporte, mientras que actualmente se deben preparar en el momento de uso.

[0014] Se conocen también técnicas de estabilización, de compuestos y complejos organometálicos de naturaleza iónica (es decir, en los cuales el compuesto complejo se disocia significativamente en iones, en solución o también en estado sólido, tales como, por ejemplo, los compuestos de activación anteriores), por medio de compuestos coordinantes tales como éteres, aminas, fosfinas, que, sin embargo, en este caso, no se pueden usar para el fin deseado ya que normalmente tienen una función de desactivación del metalloceno en los catalizadores de polimerización de olefinas.

[0015] En los esfuerzos continuos realizados para investigar y mejorar en este sector, el solicitante ha observado actualmente que, con ciertos recursos, es posible obtener sales estables o composiciones iónicas de compuestos ciclopentadienilo fluorados, que, entre otras cosas, presentan una mayor flexibilidad de uso en la preparación de las composiciones catalíticas correspondientes que comprenden un complejo metalloceno.

[0016] Por lo tanto, un primer objetivo de la presente invención se refiere a una composición organometálica que se puede usar como componente de activación de un catalizador metalloceno en la (co)polimerización de α -olefinas, caracterizada porque comprende los siguientes tres componentes en contacto mutuo:

(A) un compuesto orgánico fluorado, que comprende por lo menos un ciclo di-insaturado con 5 ó 6 átomos de carbono, que tiene la siguiente fórmula (I):



en donde: H es un átomo de hidrógeno débilmente ácido,

cada grupo R_i (siendo i un entero entre 1 y 7) es un sustituyente del ciclo di-insaturado seleccionado independientemente de entre hidrógeno, flúor, y un grupo hidrocarbilo alifático o aromático, fluorado o no fluorado, que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, opcionalmente unido a un grupo hidrocarbilo R_i diferente, para formar otro ciclo,

con la condición de que por lo menos dos, preferentemente por lo menos tres, de los grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 ó R_5 se seleccionan independientemente del grupo compuesto por:

- flúor, o

- un grupo alquilo fluorado que tiene la fórmula $-CF(R_9R_{10})$, en donde cada grupo R_9 ó R_{10} puede tener cualquiera de los anteriores significados de los grupos R_i y por lo menos uno de ellos es flúor, o alquilo fluorado por lo menos en la posición 1, o un arilo fluorado Ar_F según se define a continuación, o un grupo vinilo fluorado V_F según se define a continuación, o

- un grupo arilo fluorado Ar_F sustituido en el anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R_9R_{10})$ según se ha definido anteriormente o un grupo Ar_F diferente, o

- un grupo vinilo fluorado V_F sustituido en por lo menos dos posiciones del enlace doble con grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R_9R_{10})$ o un grupo Ar_F según se ha definido anteriormente; y

"m" puede tener los valores de 0 ó 1;

(B) un compuesto organometálico suficientemente básico para reaccionar con el hidrógeno ácido del compuesto anterior que tiene la fórmula (I) en una reacción ácido/base;

(C) un compuesto orgánico aprótico polar, que no contiene átomos metálicos, que tiene una constante dieléctrica, en estado puro, igual a o mayor que 2, y una capacidad coordinante débil correspondiente a una donicidad DN, según se define posteriormente, comprendida entre 0,5 y 15 kcal/mol y preferentemente comprendida entre 1,0 y 10 kcal/mol, que contiene átomos de carbono y/o silicio y uno o más heteroátomos O, N, P o S.

[0017] Un segundo objetivo de la presente invención se refiere a una composición catalítica activa en la (co)polimerización α -olefinas, que comprende los siguientes componentes en contacto mutuo:

i) la anterior composición organometálica

ii) un complejo metalloceno de un metal de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica, que comprende por lo menos un anión ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido, penta-hapto(η^5)-coordinado a dicho metal.

Preferentemente dicho complejo tiene la siguiente fórmula (III):



en donde:

M representa un metal seleccionado de entre metales de transición pertenecientes a los grupos 3 a 6 de la tabla periódica, preferentemente Ti, Zr o Hf;

cada R_A representa independientemente un grupo de naturaleza aniónica unido al metal M, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido;

"w" es un índice que presenta valores enteros 1, 2 ó 3 en función de si la valencia de M es 3, 4 ó 5 respectivamente;

el símbolo "A" representa un ligando aniónico que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono, que comprende un anillo η^5 -ciclopentadienilo coordinado al metal M,

R_B puede tener, con independencia de la naturaleza de los otros sustituyentes, cualquiera de los significados antes definidos para el ligando A y para el grupo R_A , y también puede estar conectado a dicho grupo A por medio de un grupo orgánico divalente que tiene entre 1 y 15 átomos de carbono, para formar un complejo metalloceno denominado "puenteado".

[0018] Cualesquiera otros posibles objetivos de la presente invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción y los ejemplos.

[0019] La expresión "(co)polimerización de α -olefinas", tal como se usa en la presente en el texto y las reivindicaciones, se refiere tanto a la homopolimerización como a la copolimerización de α -olefinas entre sí o con otro compuesto polimerizable etilénicamente insaturado.

Composición organometálica

[0020] De acuerdo con la presente invención, el anterior compuesto orgánico fluorado (A) que tiene la fórmula (I) está caracterizado por la presencia en la molécula de un ciclo di-insaturado que tiene 5 ó 6 átomos de carbono, que es un anillo ciclopentadienilo o un anillo 1,4-ciclohexadienilo, en función de si el valor de "m" en la fórmula (I) es 0 ó 1 respectivamente. No obstante, se prefieren compuestos que tienen la fórmula (I) con "m" = 0 debido a su mayor capacidad de activación en procesos de (co)polimerización de α -olefinas.

[0021] Cada uno de los grupos de entre R_1 a R_7 que forman los sustituyentes en dicho ciclo di-insaturado puede ser, cuando se consideran individualmente, hidrógeno, flúor o un grupo hidrocarbilo monovalente, alifático o aromático, opcionalmente fluorado. Los significados no limitativos típicos de los grupos R_1 a R_7 son hidrógeno, flúor, metilo, trifluorometilo, etilo, pentafluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, heptafluoroisopropilo, 1,1-difluorohexilo, perfluorociclohexilo, pentafluorofenilo, orto-, meta- y paranonafluorodifenilo, 2,4,6-trifluorofenilo, 2,3,5-trifluorofenilo, 1,1-difluorobencilo, heptafluorobencilo, pentafluorofenilmetilo, 2,6-bis(trifluorometil)fenilo, 2,6-difluoro-4-trifluorometilfenilo, etcétera. Como grupos fluorados se prefieren los grupos fluoro, trifluorometilo, pentafluorofenilo, orto-, meta- o para-bis(trifluorometil)fenilo, debido a la alta capacidad de activación que confieren y a la disponibilidad comercial de los precursores de los compuestos que tienen la fórmula (I) sustituida con estos grupos.

[0022] Cuando se unen entre sí dos o más de los grupos R_1 a R_7 para formar estructuras cíclicas que comprenden dos átomos del ciclo di-insaturado con fórmula (I), dichos grupos R_i ($i = 1$ a 7) son formalmente divalentes, y pueden ser saturados o insaturados para formar anillos saturados, insaturados o aromáticos, condensados con el primer ciclo di-insaturado, preferentemente con entre 5 y 8 átomos de carbono, más preferentemente anillos aromáticos con 6 átomos. De esta manera, se forman compuestos con fórmula (I) que constan de estructuras poli- o di-cíclicas condensadas.

[0023] De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, los dos grupos R_1 y R_2 , y opcionalmente también los dos grupos R_3 y R_4 en el compuesto que tiene fórmula (I) con "m" igual a 0, constan de grupos vinilo fluorados según se ha definido anteriormente, que están unidos entre sí en el segundo carbono insaturado para formar uno, u opcionalmente dos, anillos aromáticos condensados con dicho ciclo di-insaturado. De esta manera, se forman indenos o fluorenos, respectivamente, sustituidos en cada anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, alquilo fluorado o arilo fluorado, de acuerdo con los requisitos de los compuestos que tienen la fórmula (I).

[0024] Entre estos compuestos policíclicos, se prefieren particularmente fluorenos, y especialmente fluorenos que tienen entre 6 y 8 átomos de flúor dispuestos sin embargo en los dos ciclos aromáticos.

[0025] El compuesto que tiene fórmula (I) comprende preferentemente entre 5 y 50 átomos de carbono y entre 4 y 25 átomos de flúor. Más preferentemente, dicho compuesto es un compuesto ciclopentadieno sustituido ("m" = 0) que tiene entre 9 y 40 átomos de carbono y entre 8 y 25 átomos de flúor.

[0026] Por ejemplo, compuestos que tienen la fórmula (I) con "m" = 1 son perfluorociclohexa-1,4-dieno, 1,2,3,4,5,6,6-heptafluorociclohexa-1,4-dieno, 1,2,4,5-tetraquis(pentafluorofenil)-ciclohexa-1,4-dieno, 1, 2, 4, 5-tetraquis (trifluorometil)-ciclohexa-1,4-dieno, 9,10-dihidroperfluoroantraceno, 10,10-H,H-perfluoro-9-fenil-9,10-dihidroantraceno.

[0027] Ejemplos típicos de compuestos fluorados que tienen la fórmula (I) con "m" = 0 son ciclopentadienos fluorados con por lo menos tres átomos de flúor en el anillo, o, ciclopentadienos sustituidos con grupos trifluorometilo. Se incluyen también en el alcance de la fórmula (I) derivados de ciclopentadieno condensados con uno o dos anillos aromáticos ampliamente fluorados, tales como hexafluoro-indeno u octafluorofluoreno. Otros ejemplos de compuestos que tienen la fórmula (I) son indenos y fluorenos hidrogenados en los anillos aromáticos, tales como 4,4,7,7-tetrafluoro-4,5,6,7-tetrahidroindenos sustituidos con por lo menos dos átomos de flúor o dos grupos pentafluorofenilo en el anillo de ciclopentadienilo, y 1, 1, 4, 4, 5, 5, 8, 8-octafluoro-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahidrofluorenos y los compuestos correspondientes sustituidos con un grupo pentafluorofenilo en la posición 9.

[0028] Según una realización preferida de la presente invención, en los compuestos que tienen fórmula (I) "m" es igual a 0 y R_5 se selecciona de entre flúor, pentafluorofenilo, nonafluorodifenilo, bis(trifluorometil)fenilo y tris(trifluorometil)fenilo.

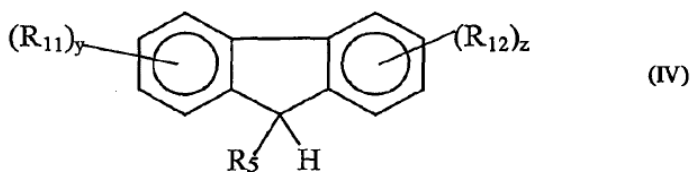
[0029] Según otra realización de la presente invención, como compuestos que presentan la fórmula (I) se prefieren 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluorofluorenos en donde R_5 es flúor, trifluorometilo, pentafluorofenilo o bis-(trifluorometil)fenilo.

[0030] Otros ejemplos específicos y no limitativos de dichos compuestos que presentan la fórmula (I) son: 1,2,4-tris-(pentafluorofenil)ciclopentadieno, 1,2,3-tris(pentafluorofenil)ciclopentadieno, 1,2,3,4-tetraquis-(pentafluorofenil)-ciclopentadieno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluorofluoreno, 1,2,-3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(2,4-bis-trifluorometilfenil)-fluoreno, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octafluoro-9- (3, 5-bis-trifluorometilfenil)fluoreno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octafluoro-9-(nonafluorodifenil)fluoreno.

[0031] Las mezclas de estos compuestos cíclicos que presentan la fórmula (I) son también adecuadas como componente (A) de las composiciones organometálicas de activación de la presente invención.

[0032] Algunos de los compuestos incluidos en la fórmula (I) son conocidos en la bibliografía, y se describen sus métodos de síntesis. Por ejemplo, pentafluorociclopentadieno, octafluorofluoreno, 9-pentafluorofeniloctafluoro-fluoreno, 1,2,3,4,5-pentaquis(trifluorometil)ciclopentadieno, 1,4-bis(pentafluorofenil)ciclopentadieno, 10,10-H,H-perfluoro-9-fenil-9,10-dihidroantraceno.

[0033] Se prefieren particularmente compuestos de ciclopentadienilo fluorados de fórmula (I) que presentan la siguiente fórmula (IV):



en donde:

R_5 tiene el mismo significado definido para la fórmula (I);

(y) es un entero entre 1 y 4;

(z) es un entero entre 1 y 4;

los grupos R_{11} y R_{12} son independientemente sustituyentes de átomos de hidrógeno del anillo aromático respectivo en una o más de las cuatro posiciones disponibles, y se seleccionan de entre flúor o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático, fluorado o no fluorado, que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, unido opcionalmente a un grupo hidrocarbilo diferente R_{11} ó R_{12} , respectivamente, para formar un ciclo adicional;

con la condición de que por lo menos 3, preferentemente por lo menos 4, de los grupos R_5 , R_{11} y R_{12} , se seleccionen independientemente del grupo compuesto por:

- flúor, o
- un grupo alquilo fluorado que tiene la fórmula $-CF(R_9R_{10})$, en donde cada grupo R_9 ó R_{10} puede tener cualquiera de los significados anteriores de los grupos R_i y por lo menos uno de ellos es flúor, o alquilo fluorado por lo menos en la posición 1, o un arilo fluorado Ar_F según se define a continuación, o un grupo vinilo fluorado V_F según se define a continuación, o
- un grupo arilo fluorado Ar_F sustituido en el anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R_9R_{10})$ según se ha definido anteriormente o un grupo Ar_F diferente, o
- un grupo vinilo fluorado V_F sustituido en por lo menos dos posiciones del enlace doble con grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R_9R_{10})$ o un grupo Ar_F según se ha definido anteriormente.

[0034] En una forma preferida, en los compuestos que tienen fórmula (IV), la totalidad de los ocho R_{11} y R_{12} son iguales entre sí y son trifluorometilo, o aún más preferentemente flúor.

[0035] Los anteriores compuestos que tienen fórmula (I) y fórmula (IV) se pueden preparar en general adaptando los métodos de síntesis habituales de la química orgánica para este fin, usando los precursores específicos y reacciones conocidas que pueden identificar los expertos en el sector, sobre la base de la estructura del compuesto deseado. Describen ejemplos de procesos específicos R. Filler et al. en la publicación "Journal of Organic Chemistry", vol. 45 (1980), página 1290; Vlasov V. M. et al. en la publicación revisada en "Chemical Abstract" vol. 90 (1979), n.º 90:86522q; Mark J.B. et al. en "Journal of the American Chemical Society", vol. 113 (1991), páginas 2.209 a 2.222; P.A. Deck et al. en "Organometallics" vol. 15 (1996), páginas 5.287 a 5.291; V. M. Vlasov en "Journal of Fluorine Chemistry" Vol. 9 (1977), páginas 321 a 325.

[0036] Otros métodos de síntesis de dichos compuestos cíclicos fluorados que tienen la fórmula (I) o la fórmula (IV) se describen en la solicitud de patente europea publicada EP-A 1013675 antes mencionada, cuyo contenido debería considerarse como parte integral de la presente invención a título de referencia.

[0037] El componente (B) de la composición organometálica de activación según la presente invención, está compuesto por, en sentido más amplio, un compuesto organometálico que es suficientemente básico como para reaccionar con el hidrógeno ácido del compuesto que tiene la fórmula (I) de acuerdo con una reacción ácido base típica, es decir, extrayendo un ión H^+ y formando el anión correspondiente. Esta reacción se efectúa normalmente en un disolvente aprótico adecuado, aunque también puede tener lugar mediante contacto de los compuestos puros.

[0038] El componente (B) es preferentemente un compuesto organometálico que tiene la siguiente fórmula (II)



en donde:

M' es un metal del grupo 1, 2 ó 13 de la tabla periódica de elementos, preferentemente un metal alcalino o alcalino térreo, más preferentemente Li o Mg,

cada R es independientemente un hidruro, un grupo hidrocarbilo preferentemente alquílico, que tiene entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10, átomos de carbono, o un grupo alquil- o aril-amida que tiene entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10, átomos de carbono;

cada X es un átomo de halógeno, preferentemente cloro o bromo,

"p" es la valencia de M',

"n" es un número decimal comprendido entre 1 y p, preferentemente p.

[0039] Dicho compuesto que tiene fórmula (II), si M' pertenece a los grupos 2 ó 13, también puede contener átomos de halógeno, especialmente cloro, así como la parte alquílica.

[0040] Son ejemplos no limitativos de estos compuestos: alquilos de litio y sodio tales como metil-litio, etil-litio, etilo sódico, isopropilo sódico, ciclohexilo de litio, butilo de litio, hexilo de litio, reactivos de Grignard tales como cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de octilmagnesio y cloruro de fenilmagnesio; dialquilos de magnesio tales como dietilo de magnesio, dibutilo de magnesio; alquilos de aluminio y haluros alquílicos de aluminio tales como trietilo de aluminio, tri-isobutilo de aluminio, tri-n-hexilo de aluminio, tri-n-octilo de aluminio, isoprenilo de aluminio, dietilcloruro de aluminio, dibutilcloruro de aluminio, etil sesquicloruro de aluminio, di-iso-butil cloruro de aluminio y di-n-octil cloruro de aluminio, triisoprenilo de aluminio o sus mezclas.

[0041] Otros compuestos incluidos en la fórmula (II) son hidruros, especialmente si M' es un metal alcalino, tal como hidruro de litio, hidruro de sodio, hidruro de litio-aluminio.

[0042] Ejemplos de amidas metálicas incluidas en la anterior fórmula (II) son metilamida de litio, amida de sodio, metilamida de sodio, dietilamida de sodio, dietilamida de litio, diisopropilamida de litio, amida de potasio, diisopropilamida de potasio, dibutilamida de litio, dihexilamida de litio.

[0043] Muchos de estos compuestos organometálicos son conocidos en la técnica y algunos están disponibles comercialmente.

[0044] Los alquilos metálicos particularmente adecuados como componente (B) de la composición según la presente invención son compuestos que tienen la fórmula $R^{\delta}M^{\delta}$ en donde M^{δ} es un metal alcalino, preferentemente litio, y R^{δ} es un grupo carburo monovalente, alifático o aromático, que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono.

[0045] El componente (C) de la composición organometálica de activación según la presente invención consta de un compuesto polar aprótico débilmente coordinante. Estos compuestos se caracterizan por una polaridad de media a alta de la molécula y consecuentemente por una constante dieléctrica relativamente alta (indicada convencionalmente con el símbolo " ϵ "), igual a o mayor que 2,0, más preferentemente igual a o mayor que 3,0, incluso más preferentemente comprendida entre 3,0 y 20,0. También deben tener una baja capacidad coordinante.

[0046] De acuerdo con la presente invención, la capacidad coordinante de un compuesto químico se define según lo que se especifica en la publicación de V. Guttmann "Coordination Chemistry Review", vol. 18 (1976), páginas 229 a 231. En particular, la capacidad coordinante de un compuesto C (conocida también como "donicidad", abreviada DN) se define por la ecuación:

$$DN_C = -\Delta H_{C-SbCl_5}$$

en donde ΔH_{C-SbCl_5} es la entalpía molar expresada en kcal, medida por la interacción de C con $SbCl_5$ en una solución muy diluida de dicloroetano.

[0047] Un compuesto adecuado para su uso como componente (C) según la presente invención tiene una capacidad coordinante DN comprendida entre 0,5 y 15 Kcal/mol, más preferentemente comprendida entre 0,5 y 8,0 kcal/mol, incluso más preferentemente comprendida entre 1,0 y 5,0 kcal/mol.

[0048] A efectos de la presente invención, el componente (C) debe ser químicamente inerte (es decir, que provoque únicamente interacciones físicas o físico-químicas reversibles) hacia cualquiera de los componentes (A) o (B) de la anterior composición organometálica de activación, o hacia el componente (ii) de la anterior composición catalítica que comprende un metaloceno.

[0049] El compuesto (C) de la composición organometálica de activación según la presente invención consta de un compuesto o una mezcla de compuestos polares débilmente coordinantes, que contienen átomos de carbono y/o silicio, y uno o más heteroátomos O, N, P o S, que se hacen débilmente coordinantes por el impedimento estérico de sustituyentes adyacentes, o como resultado de dicha función de atracción de electrones, tal como, por ejemplo, en compuestos electrónicamente deficientes tales como pentafluoroanisol (abreviado PFA), o en éteres, carbonatos o aminas impedidas estéricamente tales como 2,6-di-t-butilanilina, 2,3,4,5-tetrametiltetrahidrofurano ó 2,5-di-t-butilfurano.

[0050] El componente (C) de la presente invención consta preferentemente de un compuesto no polimérico que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, o una mezcla de dichos compuestos, aún cuando no se excluyen del alcance de la presente invención compuestos poliméricos polares no coordinantes que tengan más de 30 átomos de carbono.

[0051] Los ejemplos no limitativos típicos de compuestos que se pueden usar como componente (C) en la presente invención son:

- éteres halogenados tales como 3-perfluorohexil-1,2-epoxipropano, 3-(2,2,3,3-tetrafluoropropoxi)-1,2-epoxipropano, 2-trifluorometiltetrahidrofurano, 1,1,2,2-tetra-fluorometiléter, 1,1,2-trifluoro-2-cloroetil-2,2,2-tri-fluoroetiléter, 2,2,2-trifluoroetiléter, 2,2,2-trifluoroetiltriléter, 2,5-difluorotetrahidrofurano, 2,2,2-trifluoroetiltrimetilsililéter, 2,2,2-trifluoroetil-trifenilsililéter, 2-metoxi-1,1,1-trifluoro-propano, 2,2,2-trifluoroetoxiciclohexano, pentafluoroanisol, 2,5-bis(trifluorometil)tetrahidrofurano, 2,6-bis-(trifluorometil)pirano;
- aminas halogenadas tales como pentafluoropiridina, 2-fluoropiridina, 3-fluoropiridina, 2,6-difluoropiridina, perfluoro-N-metilmorfolina, N-trifluorometilpirrol;
- aminas o éteres estéricamente impedidos y/o electrónicamente estabilizados tales como N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-2,6-dimetilanilina, 2,6-di-t-butilpiridina, 1,3-dimetoxibenceno, tetrametiltetrahidrofurano, 2,5-di-t-butiltetrahidrofurano.

[0052] Los compuestos particularmente adecuados para el fin deseado son compuestos orgánicos que comprenden un átomo seleccionado de entre O, N, P y S, unido a por lo menos un átomo de carbono fluorado a un anillo aromático fluorado. Se prefieren particularmente éteres polifluorados y piridinas polifluoradas.

[0053] La determinación de la capacidad coordinante DN_C de un compuesto orgánico, adecuado como componente (C) según la presente invención, la pueden efectuar fácilmente expertos en el sector sobre la base del método descrito en la anterior publicación de V. Guttman, usando un equipo calorimétrico adecuado disponible en el mercado.

[0054] En la composición organometálica de activación según la presente invención, los componentes (A), (B) y (C) están preferentemente presentes en relaciones molares (B)/(A) comprendidas entre 1 y 100. Se ha observado que el uso de relaciones molares (B) / (A) mayores que 100 no resulta particularmente ventajoso para el sistema catalítico, sino que resulta inconveniente en la medida en la que incrementa la cantidad total de metal M' que queda en el polímero olefínico al final de la polimerización. Las relaciones molares (B)/(A) particularmente preferidas van desde 1,0 a 10.

[0055] Los moles de componente(C) en la composición organometálica según la presente invención están normalmente en exceso con respecto a los moles del compuesto organometálico (B); la relación entre los moles de (C) y los moles de (B) está comprendida preferentemente entre 5 y 5.000, más preferentemente entre 10 y 500.

[0056] En referencia a la cantidad de componente (B) usado efectivamente para la preparación de la composición de acuerdo con la presente invención, debería indicarse que esta puede variar significativamente en función del procedimiento referente a su uso posterior en la composición catalítica para la (co)polimerización de α -olefinas.

[0057] De hecho, se sabe en la técnica que también se pueden usar compuestos hidrocarbilo, especialmente alifáticos, de metales de los grupos 1, 2 y 13 de la tabla periódica, y entre los mismos particularmente alquilos de litio, magnesio y aluminio (es decir, incluidos en la definición del compuesto organometálico (B)), para favorecer la activación del

complejo metalloceno que presenta la fórmula (III), cuando los grupos R_A son diferentes de alquilo o arilo, o (según lo que ya se ha especificado, por ejemplo, en la publicación "Journal of Polymer Science, part A", vol. 32 (1994), páginas 2.387 a 2.393), como depurador (*scavenger*) para garantizar la eliminación o desactivación de impurezas que envenenan el principio catalítico, posiblemente presentes en el reactor o disolvente de polimerización o en los propios monómeros. Las porciones de componente (B) usadas en las diversas fases de preparación de la composición catalítica y el proceso de polimerización, contribuyen a determinar la cantidad total de metal contenido en el polímero olefínico obtenido al final de la polimerización, y representan un parámetro crítico que normalmente debería ser lo más bajo posible para proporcionar al polímero propiedades particularmente deseables, tales como, por ejemplo, una buena capacidad aislante, o para evitar la contaminación de alimentos.

[0058] Además, tal como se tratará de forma más detallada posteriormente, en la formación de la composición catalítica según la presente invención (composición organometálica de activación + complejo metalloceno que presenta la fórmula (III)), es posible tanto pre-activar un complejo metalloceno no alquílico, por ejemplo con un alquilo de litio, o un alquilo de aluminio, antes del contacto con la composición organometálica de activación, real, como también poner el metalloceno en contacto con una composición organometálica de activación que comprende los componentes (A) y (C) en las proporciones apropiadas, mientras que el componente (B) que tiene la fórmula (II) se puede dosificar convenientemente en una cantidad mayor si el complejo metalloceno es, por ejemplo, clorado, y en una menor cantidad si el complejo metalloceno ya está alquilado.

[0059] En referencia a la presente invención, las cantidades de dicho componente (B) como relación con el componente (A), según se ha especificado en la presente descripción y las reivindicaciones, no comprenden el alquilo metálico que tiene la fórmula (II) usado opcionalmente como depurador, que se carga normalmente en la fase de preparación final del reactor de polimerización, con concentraciones comprendidas entre 0,5 y 1 mmol/L con respecto al volumen de la mezcla de polimerización, y, si fuera necesario, también puede ser diferente con respecto al alquilo metálico usado en la formulación de la composición organometálica de activación.

[0060] La composición organometálica de activación según la presente invención se prepara preferentemente en un disolvente de hidrocarburos adecuado, en una atmósfera inerte, habitualmente nitrógeno o argón, mediante el contacto de los componentes (A), (B) y (C), en las proporciones deseadas. La reacción entre los componentes tiene lugar rápidamente dentro de un amplio intervalo de temperatura, aunque se prefieren temperaturas comprendidas entre -20 °C y +20 °C por la mayor estabilidad de la composición organometálica de activación.

[0061] Los disolventes adecuados para la preparación de dicha composición organometálica de activación son, por ejemplo, disolventes de hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xilenos, tetralina, o disolventes de hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, dimetilciclohexano, decano, decalina, heptano, y los hidrocarburos halogenados correspondientes, especialmente fluorados. Si fuera necesario, también se pueden usar mezclas de estos hidrocarburos.

[0062] Según una realización preferida de la presente invención, dicha composición organometálica de activación no está aislada, sino que se mantiene en forma de una solución o suspensión (cuando se forma un particulado insoluble) y se adiciona en esta forma al compuesto metalloceno que tiene la fórmula (III), sometido opcionalmente a un tratamiento de pre-alquilación, para formar la composición catalítica. Se prefieren particularmente composiciones organometálicas de activación en forma de una solución. Si durante la preparación se forma un particulado suspendido, este se puede eliminar convenientemente mediante la filtración u otro método de separación adecuado.

[0063] Sin embargo, según la presente invención, no se debe excluir que los tres componentes (A), (B) y (C) se puedan poner en contacto entre sí también en presencia de un complejo metalloceno que tenga fórmula (III) con el fin de lograr la formación de la composición catalítica deseada en una única etapa.

Composición catalítica

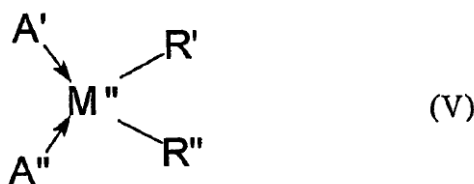
[0064] El complejo metalloceno con fórmula (III) que forma el componente (ii) de la composición catalítica de la presente invención puede comprender o bien un único ligando de ciclopentadienilo A, o bien dos ligandos de ciclopentadienilo cuando R_B tiene este significado.

[0065] Cuando R_B no es un grupo ciclopentadienilo, R_A y R_B se seleccionan preferentemente de entre hidruro, haluro, más preferentemente cloruro o bromuro, un hidrocarbilo o radical hidrocarbilo halogenado que tenga entre 1 y 30, preferentemente entre 1 y 10, átomos de carbono, diferentes de ciclopentadienilo, un grupo fosfonato, sulfonato o carbonato, un grupo alcoxi, carboxi o ariloxi que tenga entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10, átomos de carbono, un grupo amida, un grupo orgánico que tenga entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10 átomos de carbono, unidos al metal M con un átomo de nitrógeno de amida, un grupo orgánico que tenga entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10, átomos de carbono, unidos al metal M con un átomo de silicio.

[0066] Los complejos con fórmula (III) en donde R_B es diferente de ciclopentadienilo se conocen en la técnica como complejos monociclopentadienilo. Una categoría particular de estos complejos es la de los denominados "metallocenos restringidos", en donde el grupo R_B , preferentemente un grupo alquilo, alquilsililo o alquilamida, está unido por "puente" con el único grupo ciclopentadienilo del complejo. Estos complejos se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente publicadas EP-A 420.436, EP-A 418.044, EP-A 416.815.

[0067] Cuando R_B es un grupo ciclopentadienilo, los complejos con fórmula (III) se denominan bis-ciclopentadienilos, y forman un grupo de compuestos bien conocidos en la técnica, especialmente por su capacidad para formar composiciones catalíticas para la polimerización de α -olefinas.

[0068] Los complejos de metales del grupo 4 de la tabla periódica de elementos, que comprenden dos ligandos de ciclopentadienilo, adecuados como componente (ii) según la presente invención, son particularmente aquellos representados mediante la siguiente fórmula (V):



en donde:

M'' representa un metal seleccionado de entre titanio, circonio o hafnio;

cada A' o A'' representa independientemente un grupo orgánico que contiene un anillo η^5 -ciclopentadienilo de naturaleza aniónica, coordinado al metal M'' ;

cada R' o R'' independientemente representa un grupo de naturaleza aniónica unido por enlace σ al metal M'' , preferentemente seleccionado de entre hidruro, haluro, un grupo alquilarilo o alquilo C_1 - C_{20} , un grupo alquilsililo C_3 - C_{20} , un grupo cicloalquilo C_5 - C_{20} , un grupo arilalquilo o arilo C_6 - C_{20} , un grupo tioalcoxilo o alcoxilo C_1 - C_{20} , un grupo carbamato o carboxilato C_2 - C_{20} , un grupo dialquilamida C_2 - C_{20} y un grupo alquilsililamida C_4 - C_{20} .

Según la presente invención, en particular, los grupos R' y R'' con fórmula (V) cada uno independientemente representan un grupo de naturaleza aniónica unido por enlace σ al metal M'' . Son ejemplos típicos de R' y R'' hidruro, haluro, preferentemente cloruro o bromuro, un grupo alquilo lineal o ramificado tal como metilo, etilo, butilo, isopropilo, isoamilo, octilo, decilo, bencilo, un grupo alquilsililo tal como, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo o tributilsililo, un grupo cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, un grupo arilo tal como fenilo o toluilo, un grupo alcoxilo o tioalcoxilo tal como metoxilo, etoxilo, iso- o sec-butoxilo, etilsulfuro, un grupo carboxilato tal como acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, pivalato, estearato, benzoato o nuevamente, un grupo dialquilamida tal como dietilamida, dibutilamida, o grupo alquilsililamida, tal como bis(trimetilsilil)amida o etiltrimetilsililamida. Los dos grupos R' y R'' también se pueden unir químicamente entre sí para formar un ciclo que tiene entre 4 y 7 átomos diferentes de hidrógeno, comprendiendo también el metal M'' . Son ejemplos típicos de este aspecto los grupos aniónicos divalentes tales como el grupo trimetileno o tetrametileno, o el grupo etilendioxi. Los grupos R' y R'' particularmente preferidos por su accesibilidad y simple preparación de los complejos que los contienen son cloruro, metilo y etilo.

[0069] Según la presente invención, cada grupo de naturaleza iónica A en la fórmula (III) y A' o A'' en la fórmula (V) contiene un anillo η^5 -ciclopentadienilo coordinado al metal de transición M o M'' respectivamente, que se deriva previamente de una molécula de ciclopentadieno, sustituida o no-sustituida, por la extracción de un ión H^+ . La estructura molecular y la configuración electrónica y coordinante típica de los complejos metallocenos de titanio, circonio o hafnio que comprenden en general dos grupos ciclopentadienilo η^5 se ha descrito ampliamente en la bibliografía y es conocida por los expertos en el sector.

[0070] En la forma más general de la presente invención, un grupo orgánico divalente, que contiene preferentemente entre 1 y 20 átomos de carbono, y opcionalmente también uno o más heteroátomos seleccionados de entre silicio, germanio y halógenos, se pueden unir a cualquiera de los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo de los grupos A' y A'' con fórmula (V) respectivamente (siempre que haya disponible una valencia del enlace).

[0071] Los grupos A' y A'' preferidos son los grupos ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo conocidos, y sus productos homólogos, en los cuales uno o más átomos de carbono del esqueleto molecular (incluido o no incluido en el anillo ciclopentadienilo), están sustituidos con un radical seleccionado del grupo compuesto por halógeno, preferentemente cloro o bromo, un grupo alquilo o lineal o ramificado que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, opcionalmente halogenado, tal como metilo, trifluorometilo, etilo, butilo, isopropilo, isoamilo, octilo, decilo, bencilo, un grupo alquilsililo

tal como, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo o tributilsililo, un grupo cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, un grupo arilo que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono, opcionalmente halogenado, tal como fenilo, pentafluorofenilo o toluilo, un grupo alcoxilo o tioalcoxilo tal como metoxilo, hetoxilo, iso- o sec-butoxilo, etilsulfuro, o nuevamente, un grupo dialquilamida tal como dietilamida, dibutilamida, o alquilsililamida, tal como bis(trimetilsilil)amida o etiltrimetilsililamida. Dichos grupos A' o A'' también pueden comprender varios anillos aromáticos condensados, como en el caso de, por ejemplo, 4,5-benzoindenilo. Son grupos A' o A'' particularmente preferidos ciclopentadienilo, indenilo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, fluorenilo, azuleno y los grupos metil-sustituídos correspondientes.

[0072] Los ejemplos típicos de complejos que tienen la fórmula (III) y/o (V) adecuados para los fines de la presente invención son los siguientes compuestos, que, sin embargo, no limitan en modo alguno el alcance global de la presente invención.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$; $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\text{NBu}^t)]\text{TiCl}_2$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiClMe}$; $[1, 2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{TiMe}_2$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_3$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}_2$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{TiCl}$; $[1, 2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{TiCl}_2$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOPh})_2$;
 $[\eta^5\text{-}(3, 5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{Bz})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{TiCl}_2$; $(\eta^5\text{-Ind})\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$; $[o\text{-Xen}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{TiCl}_2$;
 $(\eta^5\text{-Ind})\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$; $[\eta^5\text{-}(4\text{-CF}_3\text{Bz})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{TiCl}_2$;
 $[\eta^5\text{-}1,3\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{Ti}(\text{OCOMe})_2$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$;
 $[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-}1\text{-}(4\text{-CF}_3\text{Bz})\text{Ind})_2]\text{TiMe}_2$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OCOPh})_3$;
 $[\text{Pr}^i(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-Flu})]\text{TiCl}_2$; $o\text{-bzn-[}1\text{-}(3\text{-Me-}\eta^5\text{-Ind})_2]\text{TiCl}_2$;
 $o\text{-bzn-[}1\text{-}(4,7\text{-Me}_2\text{-}\eta^5\text{-Ind})_2]\text{TiBz}_2$; $[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$;
 $o\text{-bzn-[}1\text{-}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{TiCl}_2$; $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$;
 $(\eta^5\text{-THInd})_2\text{ZrCl}_2$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$;
 $o\text{-bzn-[}1\text{-}(4,7\text{-Me}_2\text{-}\eta^5\text{-Ind})_2]\text{TiBr}_2$; $(\eta^5\text{-Ind})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3$;
 $[\text{Pr}^i(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrMe}_2$; $[1, 2\text{-en}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{ZrCl}_2$;
 $(\eta^5\text{-Ind})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$; $[\text{Pr}^i(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)$; $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{HfCl}_2$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_3$; $[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{ZrMe}_2$;
 $[o\text{-Xen}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zr}(\text{OCOPh})_3$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrBz}_2$; $(\eta^5\text{-THInd})_2\text{Zr}(\text{OCOCF}_3)_2$;
 $[\eta^5\text{-}(2, 4\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{Bz})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$; $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{ZrCl}_2$;
 $[o\text{-Xen}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{ZrCl}_2$; $[1, 2\text{-en}(\eta^5\text{-}1\text{-}(2, 4\text{-CF}_3)_2\text{Bz})\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$;
 $[o\text{-Xen}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{ZrCl}_2$; $[\eta^5\text{-}(2, 4\text{-CF}_3)_2\text{Bz})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)$;
 $[o\text{-Xen}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$; $[\eta^5\text{-}(4\text{-F-Ph})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$;
 $[o\text{-Xen}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{ZrMe}_2$; $[o\text{-Xen}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{ZrBz}_2$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$; $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-Ph-C}_5\text{H}_3)_2]\text{ZrCl}_2$;
 $o\text{-Bzn-[}1\text{-}(5,6\text{-}(\text{Me})_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$; $o\text{-Bzn-[}1\text{-}(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$;
 $o\text{-Bzn-[}1\text{-}(4,7\text{-difenil})\text{-}\eta^5\text{-Ind})_2]\text{ZrMe}_2$; $o\text{-Bzn-(Flu)}_2\text{HfCl}$;
 $o\text{-Bzn-[}1\text{-}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{ZrCl}_2$; $o\text{-Bzn-[}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4]\text{ZrCl}_2$;
 $o\text{-Bzn-[}1\text{-}(3\text{-Me-}\eta^5\text{-Ind})_2]\text{HfCl}_2$; $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{HfCl}_2$;
 $o\text{-Bzn-(}1\text{-}\eta^5\text{-Ind})_2\text{Zr}(\text{OCO-n-C}_3\text{H}_7)_2$; $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-}(1\text{-Ind})_2)]\text{HfCl}_2$;
 $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{HfCl}_2$; $o\text{-Bzn-[}1\text{-}\eta^5\text{-}(3\text{-Me})\text{Ind})_2]\text{HfCl}_2$.

En las fórmulas anteriores, se usan las siguientes abreviaturas: Me = Metilo, Et = etilo, But = tert-butilo, Bz = bencilo, Pri = 2,2-isopropilideno, Ind = indenilo, THInd = 4,5,6,7-tetrahidro-indenilo, Flu = fluorenilo, 1,2-en = 1,2-etilideno, Ph₂Si = difenilsilileno, Me₂Si = dimetilsilileno, o-Xen = orto-xilileno, o-Bzn = orto-bencilideno.

[0073] La composición catalítica según la presente invención comprende y se obtiene mediante el contacto de los anteriores componentes (i) y (ii). La selección del componente metaloceno (ii) la pueden realizar en todo momento expertos en el sector sobre la base de los criterios de planificación industrial habituales, seleccionando el complejo metaloceno con características y propiedades óptimas en relación con los diversos parámetros del proceso de polimerización a efectuar.

[0074] Se incluyen también en el alcance de la presente invención aquellas composiciones catalíticas que comprenden dos o más complejos con fórmula (III) o (V) mezclados entre sí. Las composiciones catalíticas de la presente invención basadas en mezclas de complejos metalocenos que presentan un comportamiento catalítico diferente se pueden usar ventajosamente, por ejemplo, en la polimerización cuando se desea una distribución más amplia de pesos moleculares de las poliolefinas así producidas.

[0075] Según se ha especificado anteriormente, si el complejo metalloceno con fórmula (III) no comprende grupos R_A suficientemente reactivos, tales como por ejemplo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, es preferible, según la presente invención, adicionar a dicho complejo o composición catalítica preformada, una cantidad suficiente de un componente (iii), que conste de un compuesto organometálico hidrocarbilo adecuado, preferentemente alquílico, con capacidad de actuar como agente alquilante de dicho compuesto con fórmula (III). Dicho agente alquilante (iii) se selecciona preferentemente de entre compuestos organometálicos que tienen la fórmula (II), y también puede coincidir, según un aspecto particular, con el mismo compuesto que tiene fórmula (II) usado como componente (B) de la anterior composición organometálica de activación.

[0076] Más preferentemente, dicho agente alquilante (iii) es un alquilo de aluminio, especialmente triálquilo, que se adiciona independientemente al complejo metalloceno que tiene fórmula (III) o (V) para formar un complejo metalloceno alquilado, con una relación de Al/M comprendida entre 10 y 1.000, preferentemente entre 30 y 500, mientras que un compuesto diferente, especialmente un alquilderivado de un metal alcalino o alcalino terreo, o una cantidad adicional del mismo alquilo de aluminio, se pone en contacto con los componentes (A) y (C) para la formación de dicha composición organometálica de activación (i), según lo que se ha descrito anteriormente.

[0077] Alternativamente, el compuesto completo con fórmula (II), que comprende también la porción alquilante del complejo metalloceno, se puede poner en contacto con el compuesto fluorado que tiene fórmula (I) o con el complejo metalloceno que tiene fórmula (III) y posteriormente se adicionan los componentes que faltan al producto así obtenido, de acuerdo con lo que se ha especificado anteriormente, para formar la composición catalítica según la presente invención.

[0078] Según otro aspecto de la presente invención, para producir componentes sólidos para la formación de catalizadores para la polimerización de olefinas, por ejemplo, para su uso en polimerización en fase gaseosa, los anteriores complejos se pueden sustentar, si fuera necesario, sobre sólidos inertes, compuestos preferentemente por óxidos de Si y/o Al, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o silico-aluminatos, aunque, cuando se requiera, también de naturaleza polimérica, tal como ciertos poliestirenos conocidos funcionalizados para el fin deseado. Para la sustentación de dichos catalizadores, se pueden usar las técnicas de sustentación conocidas, que comprenden normalmente el contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el soporte, opcionalmente activado mediante calentamiento a temperaturas que superan los 200 °C, y uno o ambos de los componentes (i) y (ii) (y opcionalmente (iii)) del catalizador de la presente invención. A efectos de la presente invención, no es necesario que se sustenten ambos componentes, en la medida en la que también es posible que sobre la superficie del soporte haya presente únicamente el complejo con fórmula (III), o la composición organometálica de activación que forma el componente (i). En este último caso, el componente que no está presente sobre la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente sustentado, cuando se desea la formación del catalizador activo para la polimerización.

[0079] Se incluyen también en el alcance de la presente invención las composiciones catalíticas basadas en los complejos metallocenos que se han sustentado sobre un sólido por medio de la funcionalización de este último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y un complejo metalloceno incluido en la fórmula previa (III) o (V).

[0080] Además de los dos componentes (i) y (ii), y opcionalmente (iii), a la composición catalítica de la presente invención se le pueden adicionar opcionalmente otro u otros aditivos o componentes, según lo que se conoce en la práctica normal para la polimerización de olefinas, con el fin de obtener un sistema catalítico adecuado para satisfacer requisitos específicos. Los sistemas catalíticos así obtenidos deberían considerarse como incluidos en el alcance de la presente invención. Los aditivos o componentes que se pueden incluir en la preparación y/o formulación de la composición catalítica de la presente invención son disolventes inertes tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, agentes halogenantes tales como haluros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferentemente clorados, y nuevamente la totalidad del resto de componentes posibles usados normalmente en la técnica para la preparación de catalizadores homogéneos tradicionales del tipo metalloceno para la (co)polimerización de α -olefinas.

[0081] Los componentes (i) y (ii) forman la composición catalítica según la presente invención mediante contacto mutuo, preferentemente en un diluyente inerte y a temperaturas comprendidas entre temperatura ambiente y la temperatura seleccionada para la polimerización, que también puede ser, para ciertos procesos, 150 °C o superior, y durante periodos de tiempo que varían desde 10 segundos a 1 hora, más preferentemente desde 1 a 30 minutos. Los diluyentes inertes adecuados para el fin deseado son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, líquidos a temperatura ambiente.

[0082] Las cantidades relativas entre los dos componentes de la presente invención catalítica se seleccionan de manera que la relación molar $[A] / [M]$, en donde $[M]$ es los moles de complejo metalloceno con fórmula (III) o (V), y $[A]$ los moles de compuesto fluorado con fórmula (I), está comprendida entre 0,5 y 50, preferentemente entre 1 y 10. Para valores de la relación mayores que 50, no se producen variaciones significativas en los resultados obtenidos en los procesos de polimerización.

5 [0083] La composición catalítica según la presente invención se puede usar con resultados excelentes sustancialmente en todos los procesos de (co)polimerización conocidos de α -olefinas, o bien en forma continua o bien por lotes, en una o más etapas, tal como, por ejemplo, procesos a presión baja (entre 0,1 y 1,0 MPa), media (entre 1,0 y 10 MPa) o alta (entre 10 y 150 MPa), a temperaturas comprendidas entre 20 °C y 240 °C, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte. Como regulador del peso molecular se puede usar convenientemente hidrógeno.

10 [0084] Las α -olefinas (co)polimerizables típicas con los catalizadores según la presente invención son hidrocarburos insaturados alifáticos que tienen entre 2 y 30 átomos de carbono, lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno, tal como flúor o cloro, cuyo molécula contiene por lo menos un grupo primario insaturado ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Dichos hidrocarburos insaturados también pueden comprender grupos cíclicos y/o una o más insaturaciones C=C adicionales, en extremo de las cadenas o internas, conjugadas o no conjugadas con dicho grupo primario insaturado. Los ejemplos de estas α -olefinas comprenden etileno, propileno, 1-buteno, 4-metilpent-1-eno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-octadeceno, 1,4-hexadieno, 1,3-butadieno, etiliden-norborneno. Se prefiere particularmente el etileno tanto en procesos de homopolimerización para obtener polietileno de alta densidad altamente cristalino, como en procesos de copolimerización con otra u otras α -olefinas o con dienos no conjugados, para obtener polietileno de baja densidad (denominado también LLDPE o VLDPE) o gomas olefínicas saturadas (por ejemplo, EPR) o gomas olefínicas insaturadas (por ejemplo, EPDM).

20 [0085] Estos procesos se pueden llevar a cabo en solución o suspensión en un diluyente líquido compuesto normalmente por un hidrocarburo saturado alifático o cicloalifático, que tenga entre 3 y 8 átomos de carbono, pero que también puede estar compuesto por un monómero como, por ejemplo, en los procesos conocidos de co-polimerización de etileno y propileno en propileno líquido. La cantidad de composición catalítica introducida en la mezcla de polimerización se selecciona preferentemente de manera que la concentración del metal M o M' esté comprendida entre 10^{-5} y 10^{-8} moles/litro.

25 [0086] Alternativamente, la polimerización se puede llevar a cabo en fase gaseosa, por ejemplo, en un reactor de lecho fluido, normalmente a presiones comprendidas entre 0,5 y 5 MPa y a temperaturas comprendidas entre 50 y 150 °C.

30 [0087] Según un aspecto particular de la presente invención, la composición catalítica para la (co)polimerización de α -olefinas se prepara por separado (se preforma) mediante el contacto de los componentes (i) y (ii) y opcionalmente (iii), de acuerdo con el procedimiento antes descrito, y posteriormente se introduce en el entorno de polimerización. La composición catalítica se puede cargar en primer lugar en el reactor de polimerización, seguido por la mezcla de reactivo que contiene la olefina o mezcla de olefinas a polimerizar, o la composición catalítica se puede cargar en el reactor que ya contiene la mezcla de reactivo o, finalmente, la mezcla de reactivo y la composición catalítica se puede alimentar simultáneamente al reactor en un proceso típico en forma continua.

40 [0088] Alternativamente, los cuatro componentes esenciales, que constan de la composición catalítica, es decir, los tres componentes (A), (B) y (C) y el complejo metalloceno con fórmula (III), o preferentemente (V), se pueden poner en contacto y hacer reaccionar simultáneamente, en proporciones adecuadas, y la composición catalítica así obtenida se puede cargar en el momento apropiado en el entorno de polimerización.

45 [0089] Según otro aspecto de la presente invención, el catalizador se forma "in situ", por ejemplo introduciendo los componentes preformados (i) y (ii) y opcionalmente (iii), por separado, en el reactor de polimerización que contiene los monómeros olefínicos preseleccionados.

50 [0090] Las composiciones catalíticas según la presente invención se pueden usar con resultados excelentes en la polimerización de etileno para proporcionar polietileno lineal, y en la copolimerización de etileno con propileno o α -olefinas superiores, preferentemente que tengan entre 4 y 10 átomos de carbono, para proporcionar copolímeros con características diferentes en función de las condiciones específicas de polimerización y de la cantidad y la estructura de la α -olefina. Por ejemplo, se pueden obtener polietilenos lineales, con una densidad comprendida entre 0,880 y 0,940, y con pesos moleculares comprendidos entre 10.000 y 2.000.000. Las α -olefinas preferentemente usadas como comonómeros de etileno en la producción de polietileno lineal de densidad baja o media (conocido con las abreviaturas ULDPE, VLDPE y LLDPE, en función de la densidad), son propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

55 [0091] La composición catalítica de la presente invención también se puede usar convenientemente en procesos de copolimerización de etileno y propileno para proporcionar copolímeros elastoméricos saturados vulcanizables, por ejemplo, por medio de peróxidos y extremadamente resistentes al envejecimiento y la degradación, o en la terpolimerización de etileno, propileno y un dieno no conjugado, que tenga entre 5 y 20 átomos de carbono, para obtener cauchos vulcanizables del tipo EPDM. En el caso de estos últimos procesos, se ha observado que los catalizadores de la presente invención permiten la producción de polímeros que tienen un contenido de dieno y un peso molecular medio particularmente altos, bajo las condiciones de polimerización.

[0092] Los dienos no conjugados preferidos para este fin son, por ejemplo: 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclo-octadieno; 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y sus mezclas.

5 [0093] En el caso de terpolímeros de EPDM, la cantidad de monómero de dieno convenientemente no supera el 15 % en peso, y preferentemente está comprendida entre el 2 y el 10 % en peso. Por otro lado, el contenido de propileno convenientemente está comprendido entre el 20 y el 50 % en peso.

10 [0094] La composición catalítica según la presente invención también se puede usar en procesos de homo- y copolimerización de α -olefinas diferentes de etileno, bajo las condiciones usadas normalmente en la técnica para los procesos de polimerización correspondientes con los catalizadores conocidos basados en metallocenos, proporcionando, con rendimientos excelentes, polímeros atácticos, isotácticos o sindiotácticos, en función de la estructura y la geometría del complejo metalloceno activado. Las α -olefinas adecuadas para el fin deseado son aquellas que tienen entre 3 y 20, preferentemente entre 3 y 10, átomos de carbono, opcionalmente sustituidas con átomos de halógeno o núcleos aromáticos tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno y estireno.

15 [0095] La presente invención se describe además por medio de los siguientes ejemplos, que, sin embargo, se proporcionan con fines puramente ilustrativos y no limitan en modo alguno el alcance global de la propia invención.

20

Ejemplos

[0096] Los reactivos y disolventes usados en los siguientes ejemplos son productos comerciales puros, a no ser que se indique lo contrario. Antes de usarse, los disolventes se someten a secado o destilación con secado de acuerdo con sus métodos convencionales. Se usaron los siguientes reactivos comerciales:

25

Reactivo	Proveedor
- Bromopentafluorobenceno	Aldrich
- butil-litio (1,6 M)	Aldrich
- hidruro de sodio	Aldrich
- éter corona 15-corona-5	Aldrich
- LiMe en Et ₂ O (1,6 M)	Fluka
- dicloruro de 1,2-etilenbis(indenil)circonio	Witco
- Triisobutil aluminio (TIBAL)	Witco
- Pentafluoroanisol (PFA)	Aldrich

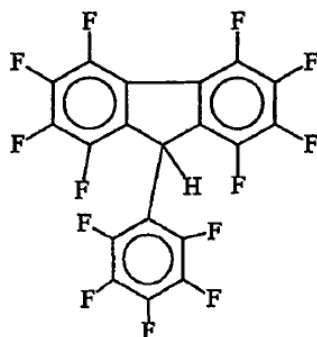
[0097] A no ser que se indique lo contrario, todas las reacciones y operaciones de síntesis preliminares a los procesos de polimerización, así como la conservación o manipulación de los compuestos organometálicos, se efectúan en una atmósfera inerte de nitrógeno o argón en función de las necesidades específicas.

30

Ejemplo preparativo 1: 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)-fluoreno (VI)

35 [0098]

40



(VI)

45

50 [0099] El compuesto con fórmula (VI) se obtiene de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 8 de la solicitud de patente europea antes mencionada EP-A 1013675. De acuerdo con esto, se adicionan 13 ml de butil-litio (1,6 M) gota a gota, durante un periodo de 15 minutos, a una solución en éter de 5 g (0,02 moles) de bromopentafluorobenceno (120 ml de disolvente anhidro), enfriada a -75 °C. La solución se agita durante 30 minutos y se adicionan rápidamente 3,24 g (0,0097 moles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluorofluorenona, preparada de acuerdo con la preparación especificada en la bibliografía (R.D. Chambers y D.J. Spring, J. Chem. Soc. (C), 2394 (1968)). Después de 30 minutos bajo agitación, la

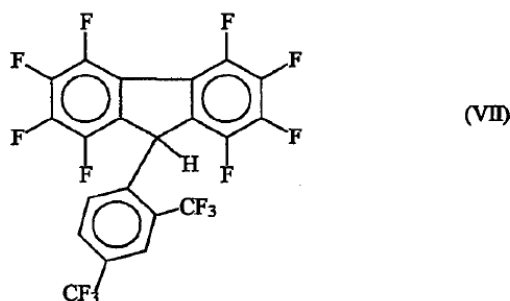
55

solución se vierte en agua y se extrae con éter etílico. La solución en éter, después de un secado sobre Na_2SO_4 , se filtra y se seca. 20 ml de éter de petróleo frío se adicionan al sólido obtenido, que a continuación se filtra. El mismo se lava con una pequeña cantidad de éter de petróleo frío y a continuación se seca al vacío. Se obtienen 4,6 g de producto cristalino blanco compuesto por 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(pentafluorofenil)fluoreno.

[0100] 4,5 g (0,009 moles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(pentafluorofenil)fluoreno así preparado se adicionan a 25 ml (0,26 moles) de PBr_3 y se calientan a 110°C durante 30 minutos en una atmósfera inerte. La masa de la reacción se hidroliza en hielo, se extrae con éter etílico, el extracto se lava con una solución acuosa (10 %) de NaHCO_3 , se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se seca. El residuo se purifica por cromatografía en una columna de gel de sílice (eluyente: éter de petróleo/cloruro de metileno, 98/2), obteniendo, después de la evaporación de las fracciones puras, 3,61 g de producto cristalino blanco correspondiente al producto deseado con fórmula (VI) (rendimiento 84 %) (caracterización por medio de espectroscopia ^1H -NMR y ^{19}F -NMR en CDCl_3).

Ejemplo preparativo 2: 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(2,4-bis-(trifluorometil)fenil)fluoreno (VII).

[0101]

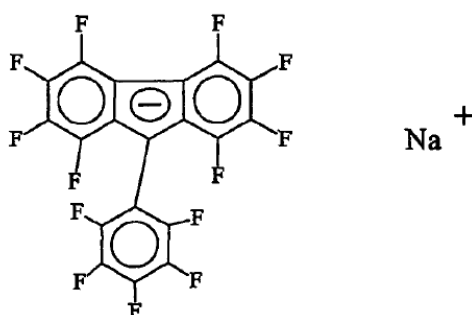


[0102] El compuesto con fórmula (VII) se obtiene de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 4 de la solicitud de patente europea antes mencionada EP-A 1013675. De acuerdo con esto, 7 ml de butil-litio (2,5 M) se adicionan gota a gota a una solución de 100 ml de éter etílico anhidro que contiene 5 g (0,017 moles) de 2,4-bis(trifluorometil)bromobenceno, enfriado a -75°C . Después de 1 h, se adicionan rápidamente 3 g (0,009 moles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluorofluorenona, preparada de acuerdo con la formulación especificada en la publicación "Journal of the Chemical Society, part (C)", página 2.394 (1968)). La mezcla se agita durante 1 hora, a continuación se hidroliza en agua, se separa la fase de éter, se seca sobre Na_2SO_4 , y se seca. Una pequeña cantidad de éter de petróleo frío se adiciona a sólido obtenido, que a continuación se filtra y se seca. Se obtienen 2,55 g del producto deseado puro (rendimiento del 52,64 % con respecto a la octafluorofluorenona).

[0103] 0,95 g (0,0017 moles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(2,4-bis-(trifluorometil)fenil)fluoreno se calientan con 10 ml (0,105 moles) de PBr_3 a entre 110 y 120°C durante 40 minutos. La masa de la reacción se hidroliza en hielo, se extrae con éter etílico, el extracto se lava con una solución acuosa de NaHCO_3 (10 %), se seca sobre Na_2SO_4 , se filtra y la solución de éter se seca. El residuo se purifica por cromatografía en una columna de gel de sílice (eluyente: éter de petróleo), obteniendo, después de la evaporación de las fracciones puras, 0,61 g de un producto cristalino blanco sólido compuesto por el producto deseado (VII) (caracterización por medio de espectroscopia ^1H -NMR y ^{19}F -NMR, en CDCl_3).

Ejemplo 1: (comparativo) Preparación de una solución en tetrahidrofurano (THF) de la sal sódica de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (VI)

[0104]



[0105] 0,096 g (0,2 mmol) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (VI), preparado según se ha descrito anteriormente, 10 ml de THF anhidro y 0,006 g (0,25 mmoles) de NaH, se cargan en un matraz de 100 ml, en el cual se han efectuado previamente 3 ciclos de vacío-nitrógeno. La reacción se sigue por medio de un control volumétrico de gas del hidrógeno desarrollado. Después de aproximadamente una hora de agitación a temperatura ambiente, el desarrollo de hidrógeno se correspondía con el 99 % de la cantidad estequiométrica teórica para la reacción en marcha. Se obtiene una solución amarilla límpida, que se analiza por medio de espectroscopia ^{19}F -NMR, y se observa la completa desaparición de compuesto de partida junto con la formación del compuesto solvatado salino deseado, que tiene una concentración de 0,02 M.

Espectro de ^{19}F -NMR (patrón interno CFCl_3 , ppm): -140,97 (m), -144,81 (s), -161,38 (m), -164,42 (m), -168,17 (t), -170,81 (m), -181,70 (m).

Ejemplo 2: (comparativo) Preparación de una solución en THF de la sal sódica de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (VI) en presencia de éter corona 15-corona-5 (1,4,7,10,13-pentaoxa-ciclopentadecano).

[0106] 0,208 g (0,44 mmoles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (VI), 20 ml de THF y 0,1 ml ($d = 1,13 \text{ g/ml}$; 0,51 mmoles) de 15-corona-5 se cargan en un matraz de 100 ml, en el cual se han efectuado previamente 3 ciclos de vacío-nitrógeno. A continuación, a esta solución se le adiciona 0,009 (0,375 mmoles) de NaH. Después de aproximadamente 1 hora, se obtiene una solución amarilla límpida, la cual se analiza por medio de espectroscopia ^{19}F -NMR, y se observa la completa desaparición del compuesto de partida, junto con la formación del compuesto solvatado salino deseado, que tiene una concentración de 0,02 M.

Espectro de ^{19}F -NMR (patrón interno CFCl_3 , ppm): -141,12 (m), -144,71 (s), -161,55 (m), -164,71 (m), -168,34 (t), -170,93 (m), -181,75 (m).

Ejemplo 3: (comparativo) Preparación de una solución en éter etílico de la sal sódica de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (VI) en presencia de éter corona 15-corona-5 (1,4,7,10,13-pentaoxa-ciclopentadecano).

[0107] 0,106 g (0,22 mmoles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno, 10 ml de THF y 0,05 ml ($d = 1,13 \text{ g/ml}$; 0,25 mmoles) de éter corona 15-corona-5, se cargan en un matraz de 100 ml, en el cual se han efectuado previamente 3 ciclos de vacío-nitrógeno. A continuación, a esta solución se le adicionan 0,007 g (0,30 mmoles) de NaH. Después de aproximadamente 1 hora, se obtiene una solución amarilla límpida, la cual se analiza por medio de espectroscopia ^{19}F -NMR, y se observa la completa desaparición del compuesto de partida, junto con la formación del compuesto solvatado salino deseado, que tiene una concentración de 0,02 M.

Espectro de ^{19}F -NMR (CFCl_3 , ppm): -139,22 (quint.), -142,61 (quint.), -159,18 (m), -161,86 (t), -165,91 (m), -168,52 (t), -179,43 (m).

Ejemplo 4: (comparativo) Preparación de una solución en THF/éter etílico de la sal de litio de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (VI)

[0108] 0,102 g (0,2 mmoles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno y 10 ml de THF se cargan en un matraz de 100 ml, en el cual se han efectuado previamente 3 ciclos de vacío-nitrógeno. A continuación, la solución se trata a temperatura ambiente con 0,02 ml de una solución 1,6 M de LiMe en Et_2O (0,32 mmoles de LiMe) aproximadamente 30 de agitación a temperatura ambiente, se obtiene una solución amarilla límpida la cual se analiza por medio de espectroscopia ^{19}F -NMR, y se observa la completa desaparición del compuesto de partida, junto con la formación del compuesto solvatado salino deseado, que tiene una concentración de 0,02 M.

Espectro de ^{19}F -NMR (CFCl_3 , ppm): -141,28 (m), -144,96 (s), -161,68 (m), -165,00 (m), -168,59 (t), -171,19 (m), -182,09 (m).

Ejemplo 5: Preparación de una composición organometálica de activación según la presente invención

[0109] 0,238 g (0,5 mmoles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (VI), obtenido de acuerdo con el "Ejemplo preparativo 1" previo, 25 ml de tolueno anhidro y 1 g (5 mmoles) de pentafluoroanisol (PFA; con una capacidad coordinante $\text{DN}_{\text{PFA}} = 2,7 \text{ Kcal/mol}$), se cargan en un matraz de 100 ml, en el cual se han efectuado previamente 3 ciclos de vacío-nitrógeno. A continuación la solución se enfría a -10°C y se trata con 0,35 ml de una solución 1,6 M de LiBu en hexano (0,64 mmoles de LiBu). Se observa la formación de una solución amarilla límpida, cuyo aspecto no experimenta variaciones sustanciales durante un periodo de 48 horas a una temperatura de 0°C . La concentración del compuesto fluorado resulta ser de 0,019 M. La composición de activación así preparada se conserva en forma de una solución hasta su uso.

Ejemplo 6: Preparación de una composición organometálica de activación según la presente invención.

[0110] 0,261 g (0,5 mmoles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(2,4-bis-(trifluorometil)fenil)fluoreno (VII), obtenido según el "Ejemplo preparativo 2" previo, 25 ml de tolueno anhidro y 1 g (5 mmoles) de PFA se cargan en un matraz de 100 ml, en el cual se han efectuado previamente 3 ciclos de vacío-nitrógeno. A continuación la solución se enfría a -10 °C y se trata con 0,35 ml de una solución 1,6 M de LiBu en hexano (0,64 mmoles de LiBu). Se observa la formación de una solución amarilla límpida, cuyo aspecto no experimenta variaciones sustanciales durante un periodo de 48 horas a una temperatura de 0 °C; (concentración del compuesto fluorado: 0,019 M). La composición de activación así preparada se conserva en forma de una solución hasta su uso.

Ejemplo 7: Preparación de una composición catalítica según la presente invención.

[0111] 0,063 g (0,15 mmoles) del complejo metalloceno dicloruro de 1,2-etilenbis(indenil)circonio $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ y 140 ml de tolueno anhidro, se cargan en un tubo de ensayo de 250 ml. La mezcla se deja bajo agitación durante 30 minutos hasta que se obtiene una solución amarillenta. Una cantidad de la composición organometálica de activación en solución, preparada según se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ejemplo 5, correspondiente a una relación molar (Compuesto Fluorado (VI))/(Zr Complejo) igual a 1/1, se adiciona a esta solución, enfriada a -10 °C. La mezcla así obtenida se usa para varias pruebas de polimerización de etileno.

Ejemplo 8: Preparación de una composición catalítica según la presente invención.

[0112] 0,063 g (0,15 mmoles) del complejo metalloceno dicloruro de 1,2-etilenbis(indenil)circonio $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ y 140 ml de tolueno anhidro, se cargan en un tubo de ensayo de 250 ml. La mezcla se deja bajo agitación durante 30 minutos hasta que se obtiene una solución amarillenta. Una cantidad de la composición organometálica de activación en solución, preparada según se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ejemplo 6, correspondiente a una relación molar (Compuesto Fluorado (VII))/(Zr Complejo) igual a 1/1, se adiciona a esta solución, enfriada a -10 °C. La mezcla así obtenida se usa para varias pruebas de polimerización de etileno.

Ejemplo 9: Polimerización de etileno

[0113] 1,5 ml de la composición catalítica preparada de acuerdo con el ejemplo previo 7 ($\text{Zr} = 0,0015$ mmoles), y 0,45 ml de una solución (0,995 M en tolueno) de TIBAL, se cargan en un reactor de vidrio de 250 ml, equipado con un agitador magnético y regulado por termostato a 25 °C. El reactor se presuriza a 0,5 bares con etileno y la mezcla se mantiene bajo agitación durante 60 minutos, con la alimentación continua de etileno para mantener la presión constantemente en el valor inicial. Al final, el reactor se despresuriza y se introducen 5 ml de metanol para terminar la polimerización y desactivar el catalizador. El polímero se recupera por precipitación en 400 ml de metanol acidificado con ácido clorhídrico, por filtración y por secado al vacío a 40 °C durante aproximadamente 8 horas. Se obtienen 3,5 g de polietileno. Los datos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 10: Polimerización de etileno

[0114] Se efectúa una prueba de polimerización bajo las mismas condiciones y con la misma composición catalítica usadas en el ejemplo previo 9, con la única diferencia de que la composición catalítica (preparada según el ejemplo 7) se filtra en un septo poroso a una temperatura baja (-10 °C) antes de su uso. Se obtienen 7,3 g de polietileno. Los datos se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 11: Polimerización de etileno

[0115] Se efectúa una prueba de polimerización bajo las mismas condiciones usadas en el ejemplo previo 9, con la única diferencia de que la composición catalítica (preparada de acuerdo con el ejemplo 7) se obtiene usando la composición organometálica de activación del ejemplo 5 conservada durante 10 días a 0 °C. Se obtienen 3,2 g de polietileno. Los datos se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 12: Polimerización de etileno

[0116] 1,5 ml de la composición catalítica preparada de acuerdo con el ejemplo previo 8 ($\text{Zr} = 0,0015$ mmoles), y 0,45 ml de una solución (0,995 M en tolueno) de TIBAL, se cargan en un reactor de vidrio de 250 ml, equipado con un agitador magnético y regulado por termostato a 25 °C. El reactor se presuriza a 0,5 bares con etileno y la mezcla se mantiene bajo agitación durante 60 minutos, con la alimentación continua de etileno para mantener la presión constantemente en el valor inicial. Al final, el reactor se despresuriza y se introducen 5 ml de metanol para terminar la polimerización y desactivar el catalizador. El polímero se recupera por precipitación en 400 ml de metanol acidificado con ácido clorhídrico, por filtración y por secado al vacío a 40 °C durante aproximadamente 8 horas. Se obtienen 3,5 g de polietileno. Los datos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplos 13 a 16 (Comparativos): Polimerización de etileno

[0117] Con fines comparativos, se efectúan cuatro pruebas de polimerización, que no se ajustan a la presente invención. Cada prueba de polimerización se lleva a cabo bajo las mismas condiciones usadas en el ejemplo previo 9, con la diferencia de que la composición catalítica se prepara según el ejemplo previo 7, aunque usando las diversas composiciones preparadas de acuerdo con los ejemplos comparativos 1 a 4, respectivamente, en lugar de la composición de activación del ejemplo 5. En ninguno de los casos se obtienen polímero.

Ejemplos 17 a 18 (Comparativos): Polimerización de etileno.

[0118] Tolueno (140 ml) y TIBAL (0,003 mol/l, que actúa como depurador) se cargan, bajo una corriente de nitrógeno, en un reactor de vidrio de 250 ml. La mezcla completa se regula por termostato a la temperatura deseada y, en esta fase, se cargan, bajo una corriente de nitrógeno, 10 ml de una solución de tolueno que contiene $1,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles del complejo $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ y el cocatalizador compuesto por B $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ ó metilaluminoxano (MAO) respectivamente, según se indica en la Tabla 1. Después de introducir el sistema catalítico, el reactor se presuriza con 0,5 bares de etileno, manteniéndose constante la alimentación durante el transcurso completo de la prueba. Al final, el reactor se despresuriza y la polimerización se bloquea con metanol. El polímero se recupera por precipitación en metanol acidificado con ácido clorhídrico (400 ml), por filtración y por secado al vacío a 40 °C durante aproximadamente 8 horas. Los datos se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Pruebas de polimerización de etileno

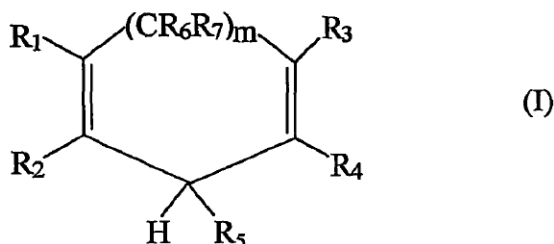
Ejemplo	Comp. de activación (i) (ej. ref.)	Al/Zr (mol./mol)	T (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento (gramos de polímero)	Actividad (kg/g.h)
9	Ej. n.º 7	300	25	60	3,4	25
10	Ej. n.º 7	300	25	60	3,7	25
11	Ej. n.º 7	300	25	60	3,2	23
12	Ej. n.º 8	300	25	60	3,5	25
17 comp.	B $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$	300	25	30	1,9	27,7
18 comp.	MAO	500	50	30	2,1	30,6

Condiciones: Disolvente = Tolueno; Complejo(ii) – $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ $[\text{Zr}] = 1 \cdot 10^{-5}$ M; $P_{\text{etileno}} = 52$ KPa

REIVINDICACIONES

1. Composición organometálica que se puede usar como componente de activación en un catalizador metalloceno para la (co)polimerización de α -olefinas, caracterizada porque comprende los siguientes tres componentes en contacto mutuo:

(A) un compuesto orgánico fluorado, que comprende por lo menos un ciclo di-insaturado con 5 ó 6 átomos de carbono, que tiene la siguiente fórmula (I):



en donde: H es un átomo de hidrógeno débilmente ácido,

cada grupo R_i (siendo i un entero entre 1 y 7) es un sustituyente del ciclo di-insaturado seleccionado independientemente de entre hidrógeno, flúor, y un grupo hidrocarbilo alifático o aromático, fluorado o no fluorado, que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, opcionalmente unido a un grupo hidrocarbilo R_i diferente, para formar otro ciclo,

con la condición de que por lo menos dos, preferentemente por lo menos tres, de los grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 ó R_5 se seleccionan independientemente del grupo compuesto por:

- flúor, o
- un grupo alquilo fluorado que tiene la fórmula $-\text{CF}(\text{R}_9\text{R}_{10})$, en donde cada grupo R_9 ó R_{10} puede tener cualquiera de los anteriores significados de los grupos R_i y por lo menos uno de ellos es flúor, o alquilo fluorado por lo menos en la posición 1, o un arilo fluorado Ar_F según se define a continuación, o un grupo vinilo fluorado V_F según se define a continuación, o
- un grupo arilo fluorado Ar_F sustituido en el anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-\text{CF}(\text{R}_9\text{R}_{10})$ según se ha definido anteriormente o un grupo Ar_F diferente, o
- un grupo vinilo fluorado V_F sustituido en por lo menos dos posiciones del enlace doble con grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-\text{CF}(\text{R}_9\text{R}_{10})$ o un grupo Ar_F según se ha definido anteriormente;

y
"m" puede tener los valores de 0 ó 1;

(B) un compuesto organometálico suficientemente básico para reaccionar con el hidrógeno ácido del compuesto anterior que tiene la fórmula (I) en una reacción ácido/base;

(C) un compuesto orgánico aprótico polar, que no contiene átomos metálicos, que tiene una constante dieléctrica, en estado puro, igual a o mayor que 2, y una capacidad coordinante débil correspondiente a una donicidad DN , definida por la ecuación $\text{DN}_C = -\Delta H_{\text{CSbCl}_5}$, en donde $\Delta H_{\text{CSbCl}_5}$ es la entalpía molar expresada en kcal, medida por la interacción de C con SbCl_5 en una solución muy diluida de dicloroetano, según lo que se especifica en la publicación de V. Guttmann "Coordination Chemistry Review", vol. 18 (1976), páginas 229 a 231, comprendida entre 0,5 y 15 Kcal/mol, que contiene átomos de carbono y/o silicio, y uno o más heteroátomos O, N, P o S.

2. Composición organometálica según la reivindicación 1, en la que, en dicho compuesto fluorado (A) con fórmula (I), "m" es igual a 0.
3. Composición organometálica según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho compuesto organometálico (B) es un compuesto con la siguiente fórmula (II):



en donde:

M' es un metal del grupo 1, 2 ó 13 de la tabla periódica de elementos

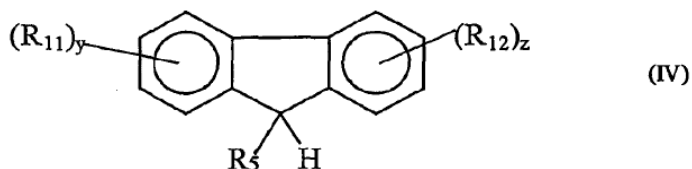
cada R es independientemente un hidruro, un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, o un grupo alquil- o aril-amida que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono;

cada X es un átomo de halógeno;

"p" es la valencia de M',

"n" es un número decimal comprendido entre 1 y p.

4. Composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho M' en la fórmula (II) es Mg o Li, R es alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono y X es cloro o bromo.
5. Composición organometálica según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho compuesto organometálico (B) es un compuesto que tiene la fórmula R^8M^* en donde M* es un metal alcalino, preferentemente litio, y R^8 es un grupo hidrocarburo monovalente, alifático o aromático, que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono.
6. Composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R_5 en la fórmula (I) se selecciona de entre flúor, trifluorometilo o arilo fluorado.
7. Composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho compuesto di-insaturado fluorado (A) tiene la siguiente fórmula (IV):



en donde:

R_5 tiene el mismo significado definido para la fórmula (I);

"y" y "z" son independientemente valores enteros comprendidos entre 1 y 4, extremos incluidos;

los grupos R_{11} y R_{12} son independientemente sustituyentes de átomos de hidrógeno del anillo aromático respectivo en una o más de las cuatro posiciones disponibles, y se seleccionan de entre flúor o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático, fluorado o no fluorado, que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, unido opcionalmente a un grupo hidrocarbilo diferente R_{11} ó R_{12} , respectivamente, para formar un ciclo adicional;

con la condición de que por lo menos 3, preferentemente por lo menos 4, de los grupos R_5 , R_{11} y R_{12} , se seleccionen independientemente del grupo compuesto por:

- flúor, o

- un grupo alquilo fluorado que tiene la fórmula $-CF(R_9R_{10})$, en donde cada grupo R_9 ó R_{10} puede tener cualquiera de los significados anteriores de los grupos R_i y por lo menos uno de ellos es flúor, o alquilo fluorado por lo menos en la posición 1, o un arilo fluorado Ar_F según se define a continuación, o un grupo vinilo fluorado V_F según se define a continuación, o

- un grupo arilo fluorado Ar_F sustituido en el anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R_9R_{10})$ según se ha definido anteriormente o un grupo Ar_F diferente, o

- un grupo vinilo fluorado V_F sustituido en por lo menos dos posiciones del enlace doble con grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R_9R_{10})$ o un grupo Ar_F según se ha definido anteriormente.

8. Composición organometálica según la reivindicación anterior 7, en la que, en la fórmula (IV), la totalidad de los ocho R_{11} y R_{12} son iguales y son trifluorometilo, o, preferentemente, flúor.
- 5 9. Composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho compuesto aprótico polar (C) tiene una constante dieléctrica comprendida entre 3,0 y 20,0 y una donicidad DN comprendida entre 0,5 y 8,0 kcal/mol.
- 10 10. Composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho compuesto aprótico polar (C) se selecciona de entre compuestos orgánicos que tienen entre 1 y 30 átomos de carbono que comprenden por lo menos un átomo seleccionado de entre O, N, P y S, unido a por lo menos un átomo de carbono fluorado o a un anillo aromático fluorado, o mezclas de estos compuestos.
- 15 11. Composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho compuesto aprótico polar (C) se selecciona de entre éteres polifluorados y piridinas polifluoradas.
- 20 12. Composición organometálica según la reivindicación 3 ó 4, en la que los componentes (A) y (B) se encuentran en una cantidad tal que la relación entre M' en el compuesto organometálico con fórmula (II) y dicho compuesto cíclico di-insaturado con fórmula (I) está comprendida entre 1 y 100, y la relación entre los moles de (C) y los moles de (B) está comprendida entre 5 y 5.000.
- 25 13. Composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las relaciones molares (B)/(A) están comprendidas entre 1,0 y 10, y la relación entre los moles de (C) y los moles de (B) está comprendida entre 10 y 500.
- 30 14. Composición catalítica activa en la (co)polimerización de α -olefinas, que comprende los siguientes componentes en contacto mutuo:
- i) la composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13,
- ii) un complejo metalloceno de un metal M seleccionado de entre metales de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica, que comprende por lo menos un anión ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido, penta-hapto(η^5 -)coordinado a dicho metal.
- 35 15. Composición catalítica según la reivindicación 14, en la que dicho complejo metalloceno tiene la siguiente fórmula (III):



en donde:

M representa un metal seleccionado de entre metales de transición pertenecientes a los grupos 3 a 6 de la tabla periódica;

cada R_A representa independientemente un grupo de naturaleza aniónica unido al metal M, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido;

"w" es un índice que presenta valores enteros 1, 2 ó 3 en función de si la valencia de M es 3, 4 ó 5 respectivamente;

el símbolo "A" representa un ligando aniónico que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono, que comprende un anillo η^5 -ciclopentadienilo coordinado al metal M,

R_B puede tener, con independencia de la naturaleza de los otros sustituyentes, cualquiera de los significados antes definidos para el ligando A y para el grupo R_A , y también puede estar conectado a dicho grupo A por medio de un grupo orgánico divalente que tiene entre 1 y 15 átomos de carbono, para formar un complejo metalloceno denominado "puenteado".

16. Composición catalítica según la reivindicación 15, en la que dicho metal M se selecciona de entre Ti, Zr o Hf y "w" es igual a 2.

- 5 17. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 15 a 16, en la que, en dicho complejo metalloceno con fórmula (III), el grupo A se selecciona de entre ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, y sus productos homólogos, en donde uno o más átomos de carbono del esqueleto molecular se sustituyen con un radical alquilsililo, arilo o alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.
18. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 15 a 17, en la que, en dicho complejo metalloceno con fórmula (III), el grupo R_B se selecciona de entre ligandos aniónicos representados por A.
- 10 19. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 14 a 18, en la que dichos componentes (i) y (ii) se encuentran en una cantidad tal que la relación molar $[A]/[M]$, en donde $[M]$ son los moles de metal de dicho complejo metalloceno del metal M y $[A]$ los moles de compuesto di-insaturado con fórmula (I) en la composición organometálica (i), está comprendida entre 0,5 y 50, preferentemente entre 1 y 10.
- 15 20. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 15 a 19, en la que, en dicho complejo metalloceno con fórmula (III), todos los grupos R_A son diferentes de hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, comprendiendo, adicionalmente, un componente (iii) consistente en un compuesto organometálico de hidrocarbilo seleccionado de los compuestos organometálicos con fórmula (II).
- 20 21. Composición catalítica según la reivindicación 20, en la que dicho compuesto organometálico de hidrocarbilo (iii) es un alquilo de aluminio, preferentemente un triálquilo de aluminio, con una relación atómica Al/M comprendida entre 10 y 1.000.
- 25 22. Composición catalítica según la reivindicación 20 ó 21, en la que dicho compuesto organometálico de hidrocarbilo (iii) está incluido en el componente (B) de dicha composición organometálica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 30 23. Método para la preparación de la composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, que comprende poner dichos componentes (i) y (ii) en contacto y hacerlos reaccionar entre sí de manera que la relación $[A]/[M]$, en donde $[M]$ es los moles de complejo metalloceno con fórmula (III) y $[A]$ los moles de compuesto fluorado con fórmula (I), está comprendida entre 0,5 y 50, preferentemente entre 1 y 10.
- 35 24. Método según la reivindicación anterior 23, en la que dichos componentes (i) y (ii) se ponen en contacto y se hacen reaccionar entre sí en un diluyente inerte y a temperaturas comprendidas entre temperatura ambiente y 150 °C, durante periodos de tiempo que varían entre 1 y 30 minutos.
- 40 25. Método según una de las reivindicaciones anteriores 23 ó 24, en el que dicho complejo metalloceno en el componente (ii) está compuesto por un complejo con fórmula (III) en donde R_A es diferente de hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, que comprende la etapa de hacer reaccionar dicho complejo metalloceno con una cantidad de dicho compuesto organometálico con fórmula (II) suficiente para efectuar la alquilación de dicho complejo metalloceno.
- 45 26. Método según la reivindicación 25, en el que dicho compuesto organometálico con fórmula (II) es un alquilo de aluminio, y la relación atómica Al/M está comprendida entre 5 y 1.000.
- 50 27. Proceso para la (co)polimerización de una o más α -olefinas, tanto en forma continua como por lotes, en una o más etapas en reactores adecuados, a presión baja (0,1 a 1,0 MPa), media (1,0 a 10 MPa) o alta (10 a 150 MPa), a temperaturas comprendidas entre 20 ° y 240 °C, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, caracterizado porque dicha o dichas α -olefinas se (co)polimerizan, bajo una de las condiciones anteriores, en presencia de una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 14 a 22.
- 55 28. Proceso según la reivindicación 27, en el que etileno se copolimeriza con por lo menos una α -olefina que tiene entre 3 y 10 átomos de carbono.
- 60 29. Proceso según la reivindicación 28, en el que, además de dicha por lo menos una α -olefina, un dieno no conjugado, alifático o alicíclico, que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono, se copolimeriza con etileno.
30. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 27 a 29, caracterizado porque se lleva a cabo en solución o suspensión en un medio líquido inerte adecuado consistente en un hidrocarburo alifático o ciclo-alifático que tiene entre 3 y 15 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos.
31. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 27 a 30, en el que dicha composición catalítica se prepara por separado y posteriormente se pone en contacto con dicha o dichas α -olefinas.

32. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 27 a 31, en el que dicha composición catalítica se prepara poniendo el compuesto orgánico fluorado con fórmula (I), el compuesto organometálico con fórmula (II) y el complejo metalloceno con fórmula (III) respectivamente, en contacto, en proporciones adecuadas, directamente en el entorno de polimerización.