

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 585**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2005 E 05741820 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 1740626**

54 Título: **Sistema catalizador para la polimerización de olefinas, su producción y su uso**

30 Prioridad:

26.04.2004 DE 102004020525
10.06.2004 US 579081 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2014

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
BRÜHLER STRASSE 60
50389 WESSELING, DE

72 Inventor/es:

MIHAN, SHAHRAM y
SCHMITZ, HARALD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 524 585 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

Sistema catalizador para la polimerización de olefinas, su producción y su uso

5 La presente invención, se refiere a un procedimiento para producir un sistema catalizador, el cual comprende las siguientes etapas:

A) la provisión de una mezcla de por lo menos dos compuestos diferentes de metales de transición, por lo menos un compuesto de organoaluminio hidrolizado y un disolvente y

10 B) la impregnación de componente de soporte poroso, seco, con la mezcla procedente de la etapa A), siendo, el volumen total de la mezcla, de 0,6 a 1,5 veces el volumen de poros total del componente de soporte.

15 De una forma adicional, la presente invención, se refiere a un procedimiento para la preparación de poliolefinas, mediante la polimerización o copolimerización de olefinas, en presencia de sistemas catalizadores.

Los compuestos de metales de transición, tales como los complejos de metaloceno, son de un gran interés como catalizadores para la polimerización de olefinas, debido al hecho de que, hacen posible el poder sintetizar poliolefinas, las cuales no pueden obtenerse mediante la utilización de catalizadores del tipo Ziegler – Natta. Así, por ejemplo, tales tipos de catalizadores de sitio individual, conducen a polímeros con una estrecha distribución de la masa molar y a una incorporación uniforme de comonomeros. Con objeto de poder hacer posible el hecho de que éstos puedan ser capaces de poderse utilizar de una forma exitosa en los procesos de polimerización, en la fase de gas, o en la fase de suspensión, es a menudo ventajoso, para los metalocenos a ser utilizados, el que éstos se utilicen en forma sólida, a saber, para que éstos puedan aplicarse a un soporte sólido. De una forma adicional, los catalizadores soportados, tienen una alta productividad.

Existen muchas formas, mediante las cuales puede llevarse a cabo la aplicación a un soporte, a saber, el orden mediante el cual los metalocenos y los catalizadores, se aplican sobre el soporte, y las condiciones bajo las cuales ésta se lleva a cabo, pueden variarse de una forma muy amplia. Así, de este modo, la solicitud de patente internacional WO 95 / 12 622, describe una composición homogénea de catalizadores de polimerización, producida procediendo a poner en contacto una mezcla de un metaloceno y de un aluminioexano, en un volumen de disolvente, el cual no excede al volumen de poros total del catalizador poroso, con un óxido inorgánico. El catalizador de esta forma obtenida, según se dice, proporciona una morfología mejorada del polímero.

35 No obstante, la estrecha de distribución de la masa molar en la polimerización, mediante la utilización de metalocenos, puede producir problemas en el procesado. Con objeto de evitar estos problemas, se han desarrollado sistemas catalizadores los cuales tienen dos componentes catalizadores activos. Una extensión del peso molecular, hasta los productos bimodales, puede obtenerse por esta vía. Los sistemas catalizadores son, por ejemplo, las combinaciones de dos metalocenos, un metaloceno y un catalizador de Ziegler, o un metaloceno y un catalizador de cromo. Estos dos componentes catalizadores, se aplican, de una forma usual, de una forma secuencial, al material de soporte. Este proceso, precisa de una gran cantidad de tiempo para su realización, y es así mismo costoso, debido al hecho de que, éste, comprende por lo menos dos etapas separadas de impregnación.

45 La solicitud de patente estadounidense U S 2002 / 058 584 A1, describe un polimerización directa de olefinas, en presencia sistemas catalizadores de polimerización activos, los cuales contienen uno o más metales de transición. Los sistemas catalizadores, se preparan mediante la impregnación de una mezcla de dos catalizadores, sobre un material de soporte, impregnados con metilaluminioexano. El procedimiento de preparación catalizadores ejemplificado, incluye una etapa de filtrado. Así mismo, también, las solicitudes de patente internacional WO 01 / 23 443 A1, WO 99 / 46 302 A1, WO 00 /55 216 A1, dan a conocer sistemas catalizadores de metales de transición, bimetálicos, los cuales se utilizan conjuntamente con co-catalizadores de alquilaluminio, para polimerizar olefinas.

55 De una forma adicional, los sistemas catalizadores obtenidos, tienen a menudo una baja actividad, o éstas no pueden dosificarse de una forma sencilla al interior del reactor de polimerización, debido al hecho de que, los catalizadores, se adhieren a las paredes del aparato de dosificación y no fluye de una forma fácil.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención, el proporcionar un sistema catalizador, el cual exhiba una alta actividad de canalización, cuando éste se utiliza en el procesos de polimerización, y que éste pueda dosificarse de una forma sencilla, al interior del reactor de polimerización. De una forma adicional, el sistema catalizador, debería ser capaz de producirse de una forma sencilla, y de una forma que no sea cara.

60 Hemos encontrado, de una forma correspondientemente en concordancia, un procedimiento para producir un sistema catalizador, el cual comprende las siguientes etapas:

65 A) la provisión de una mezcla de por lo menos dos compuestos diferentes de metales de transición, de los grupos 3 a 12 de Tabla Periódica de los Elementos, o los lantánidos, los cuales contengan grupos orgánicos, por lo menos un

compuesto de organoaluminio hidrolizado, seleccionado de entre el grupo consistente en los aluminoxanos y los hidroxialuminoxanos, y un disolvente y

- 5 B) la impregnación de un componente de soporte poroso, seco, con la mezcla procedente de la etapa A), siendo, el volumen total de la mezcla, de 0,6 a 1,5 veces el volumen de poros total del componente de soporte, según se determina mediante porosimetría, en concordancia con la norma DIN 66133.

10 Los posibles compuestos de metales de transición son, en principio, todos los compuestos de metales de transición de los grupos 3 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos, o los lantánidos, los cuales contengan grupos orgánicos y que, de una forma preferible, formen catalizadores los cuales son activos en la polimerización de olefinas, después de la reacción con el compuesto de organoaluminio hidrolizado. Éstos son, de una forma usual, compuestos en los cuales, por lo menos un ligando monodentado o polidentado, se encuentra unido, vía un enlace sigma, o un enlace pi, al átomo central. En la revista Chem. Rev. 2000, volumen 100, nº 4, se encuentra descrito un gran número de tales tipos de compuestos, los cuales son apropiados para la polimerización de olefinas. Los complejos de ciclopentadienilos multinucleares, son así mismo, también, apropiados para la polimerización de olefinas. Los compuestos de metales de transición los cuales comprenden únicamente halógenos y / o alcóxidos, son menos apropiados.

20 El procedimiento, es particularmente muy apropiado, para los metales de transición, los cuales tengan un ligando de ciclopentadienilo. De una forma particular, los complejos de utilidad de este tipo, son aquéllos de la fórmula (I)



30 en donde, los sustituyentes y los índices, tienen los significados los cuales se facilitan a continuación:

M^{1A} es titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, o tungsteno, ó un elemento del grupo 3 de la Tabla Periódica de Los Elementos y de los lantánidos.

35 X^A es flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo de 5 a 7 miembros, alquenilo C_2-C_{10} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, $-OR^{6A}$ ó $-NR^{6A}R^{7A}$, o dos radicales X^A , forman un ligando de dieno, sustituido ó insustituido, de una forma particular un ligando de 1,3-dieno y, los radicales X^A son idénticos o diferentes, y pueden encontrarse unidos, el uno con el otros ó X^A es un ligando de la siguiente fórmula:



en donde

$Q^{1A}-Q^{2A}$ son, cada una de ellas, O, NR^{6A} , $CR^{6A}R^{7A}$ ó S, y Q^{1A} y Q^{2A} , se encuentran unidas a M^{1A} ,

50 Y^A es C ó S, y

Z^A es OR^{6A} , SR^{6A} , $NR^{6A}R^{7A}$, $PR^{6A}R^{7A}$, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo de 5 a 7 miembros, -alquenilo C_2-C_{10} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono, en la parte del arilo, ó SiR^{8A}_3 ,

55 $E^{1A}-E^{5A}$ son, cada una de ellas, carbono, o bien, no más de una E^{1A} a E^{5A} , es fósforo ó nitrógeno, de una forma preferible, de una forma preferible, carbono,

t es 1, 2 ó 3 y, en dependencia de la valencia de M^{1A} , ésta tiene el valor al cual, el complejo de la fórmula general (I), no

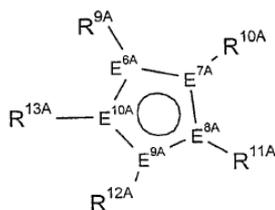
60 en donde,

R^{1A} a R^{5A} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, el cual portar, a su vez, grupos alquilo C_1-C_{10} , como sustituyentes, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo, el cual tiene de 1 a 16 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 21 átomos de carbono en la parte del arilo, NR^{8A}_2 , $N(SiR^{8A}_3)_2$, OR^{8A} , $OSiR^{8A}_3$, SiR^{8A}_3 , en donde, los radicales orgánicos $R^{1A}-R^{5A}$, pueden también encontrarse sustituido por halógenos y / o dos radicales $R^{1A}-R^{5A}$, de una forma particular, radicales vecinos, pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y / o dos radicales vecinos $R^{1A}-R^{5A}$, pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de heterociclo, de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, el cual contiene, por lo menos, un átomo consistente en N, P, O y S,

R^{6A} y R^{7A} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, en donde, los radicales orgánicos R^{6A} y R^{7A} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{6A} y R^{7A} pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco, de seis ó de siete miembros, ó SiR^{8A} y

los radicales R^{8A} pueden ser iguales o diferentes, y puede ser, cada uno de ellos, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, C_1-C_{10} -alcoxi ó ariloxi C_6-C_{10} , en donde, los radicales orgánicos R^{8A} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{8A} pueden también encontrarse unidos para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y

Z^{1A} es XA ó



en donde, los radicales

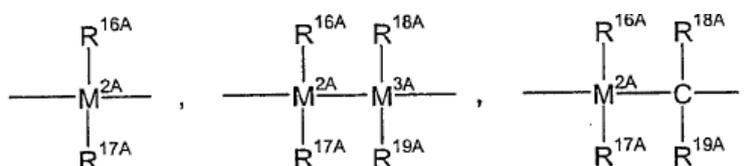
R^{9A} a R^{13A} son, cada uno de ellos, de una forma independiente el uno con respecto al otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , con 5 a 7 miembros cicloalquilo ó cicloalqueno, los cuales, a sus vez, pueden portar grupos alquilo C_1-C_{10} , como sustituyentes, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo, el cual tiene de 1 a 6 átomos de carbono en la parte del alquilo y 6-21 átomos de carbono en la parte del arilo, $R^{14A}-C(O)O$, $R^{14A}-C(O)NR^{14A}$, NR^{14A}_2 , $N(SiR^{14A}_3)_2$, OR^{14A} , $OSiR^{14A}_3$, SiR^{14A}_3 , en donde, los radicales orgánicos $R^{9A}-R^{13A}$, pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales $R^{9A}-R^{13A}$, de una forma particular, radicales vecinos, pueden también encontrarse unidos, para formar a un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y / o dos radicales vecinos $R^{9A}-R^{13A}$, pueden encontrarse unidos, para formar para formar un heterociclo de cinco, de seis o de siete miembros, el cual contiene por lo menos un átomo de entre el grupo consistente en N, P, O y S, en donde,

los radicales R^{14A} son idénticos o diferentes y éstos son, cada uno de ellos, -alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, alcoxi C_1-C_{10} , ó ariloxi C_6-C_{10} , en donde, los radicales orgánicos R^{14A} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{14A} pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y

$E^{6A}-E^{10A}$ son, cada uno de ellos, carbono, o no más de una E^{6A} a E^{10A} es fósforo ó nitrógeno, de una forma preferible carbono,

o los radicales R^{4A} y Z^{1A} , forman, conjuntamente, un grupo $-R^{15A}-A^{1A}$, en donde,

R^{15A} es

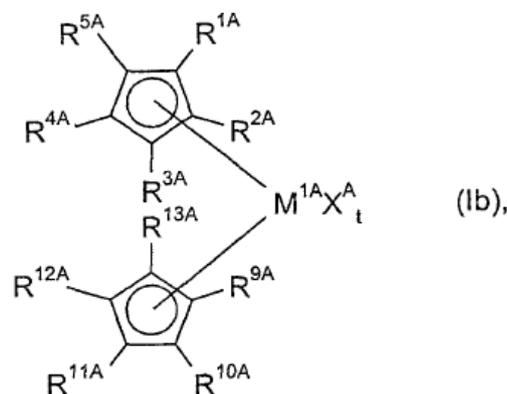
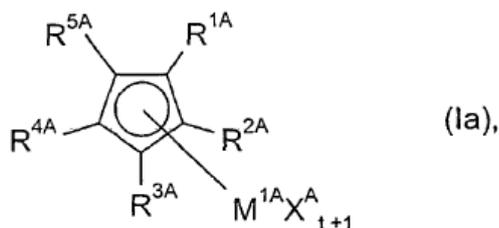


A^{1A} puede formar, por ejemplo, conjuntamente con el puente R^{15A} , una amina, un éter, un tioéter ó una fosfina. A^{1A} puede también ser, así mismo, un sistema heterocíclico, aromático, insustituido, sustituido o condensado, el cual puede contener heteroátomos procedentes del grupo consistente en oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo, adicionalmente a carbonos de anillo. Los ejemplos de grupos heteroarilo, de cinco miembros, los cuales pueden contener de 1 a 4 átomos de nitrógeno y / o átomos de azufre u oxígeno, como átomos de anillo, adicionalmente a átomos de carbono, son los consistentes en el 2-furilo, el 2-tienilo, el 2-pirrolilo, el 3-isoxazolilo, el 5-isoxazolilo, el 3-el isotiazolilo, el 5-isotiazolilo, el 1-pirazolilo, el 3-pirazolilo, el 5-pirazolilo, el 2-oxazolilo, el 4-oxazolilo, el 5-oxazolilo, el 2-tiazolilo, el 4-tiazolilo, el 5-tiazolilo, el 2-imidazolilo, el 4-imidazolilo, el 5-imidazolilo, el 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, el 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, el 1,3,4-oxadiazol-2-ilo y el 1,2,4-triazol-3-ilo. Los ejemplos de grupos heteroarilo de 6 miembros, los cuales pueden contener de uno a cuatro átomos de nitrógeno y / o un átomo de fósforo, son el 2-piridinilo, el 2-fosfabenzolilo, el 3-piridazinilo, el 2-pirimidinilo, el 4-pirimidinilo, el 2-pirazinilo, el 1,3,5-triazin-2-ilo y el 1,2,4-triazin-3-ilo, el 1,2,4-triazin-5-ilo y el 1,2,4-triazin-6-ilo. Los grupos heteroarilo de 5 miembros y de 6 miembros, pueden también encontrarse sustituidos por alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y 6 - 10 átomos de carbono en la parte del arilo, trialquilsililo ó halógenos, tales como el flúor, el cloro o el bromo, ó éstos pueden encontrarse condensados (fusionados) con o más compuestos aromáticos ó heteroaromáticos. Los ejemplos de los grupos heteroarilo benzo-condensados de 5 miembros grupos son el 2-indolilo, el 7-indolilo, el 2-cumaronilo, el 7-cumaronilo, el 2-tionaftenilo, el 7-tionaftenilo, el 3-indazolilo, el 7-indazolilo, el 2-bencimidazolilo y el 7-bencimidazolilo. Los ejemplos de de grupos heteroarilo benzo-fusionados (benzo-condesados) de 6 miembros, son el 2-quinolilo, el 8-quinolilo, el 3-cinnolilo, el 8-cinnolilo, el 1-ftalazilo, el 2-quinazolilo, el 4-quinazolilo, el 8-quinazolilo, el 5-quinoxalilo, 4-acridilo, 1-fenantiridilo y 1-fenazilo. La denominación y la numeración de los heterociclos, se tomado de la obra de L. Fieser y M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie,- Libro de la enseñanza de la química orgánica -, 3ª Edición, revisada, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

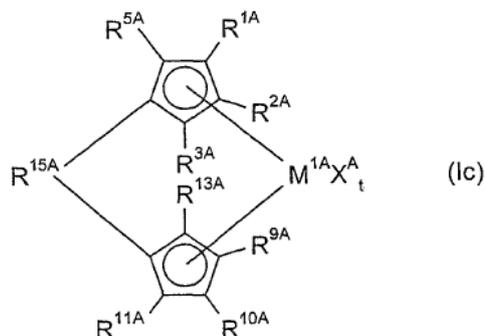
Los radicales X^A , en la fórmula general (I) son, de una forma preferible, idénticos y, éstos son, de una forma preferible, idénticos, y son, de una forma preferible flúor, cloro, bromo, alquilo C_1-C_7 ó aralquilo, de una forma particular, cloro, metilo ó bencilo.

Este tipo de complejos de la fórmula (I), incluyen así mismo, también, a los compuestos que tienen por lo menos un lo menos un ligando, el cual se encuentra formado por un ciclopentadienilo ó un heterociclopentadienilo y un heterociclo condensado, siendo los heterociclos, de una forma preferible, aromáticos y de una forma preferible, con contenido de nitrógeno y / o azufre. Tales tipos de compuestos, se encuentran descritos, por ejemplo, en la patente internacional WO 98 /22 486. Estos son, de una forma particular, el dicloruro de dimetilsilanodiil(2-metil-4-fenilindenil)(2,5-dimetil-N-fenil-4-azapentalen)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenil-4-hidroazulenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2-etil-4-fenil-4-hidroazulenil)zirconio, el dicloruro de bis(2,5-dimetil-N-fenil-4-azapentalen)zirconio, ó el dicloruro de (indenil)(2,5-dimetil-N-fenil-4-azapentalen)zirconio.

De entre los complejos de la fórmula general (I), se le da preferencia a



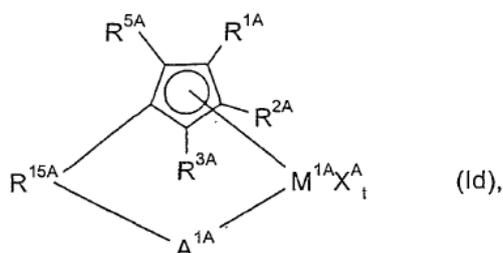
5



10

15

20



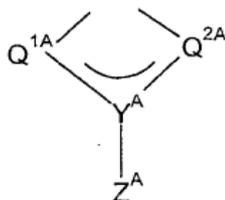
25 en donde, los sustituyentes y los índices, tienen los siguientes significados

M^{1A} es titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, o tungsteno, ó un elemento del grupo 3 de la Tabla Periódica de Los Elementos y de los lantánidos.

30

X^A es flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno de 5 a 7 miembros, alqueno C_2-C_{10} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, $-OR^{6A}$ ó $-NR^{6A}R^{7A}$, o dos radicales X^A , forman un ligando de dieno, sustituido ó insustituido, de una forma particular un ligando de 1,3-dieno y, los radicales X^A , son idénticos o diferentes, y pueden encontrarse unidos, el uno con el otros ó X^A es un ligando de la siguiente fórmula:

35



40

en donde

45 $Q^{1A}-Q^{2A}$ son, cada una de ellas, O, NR^{6A} , $CR^{6A}R^{7A}$ ó S, y Q^{1A} y Q^{2A} , se encuentran unidas a M^{1A} ,

Y^A es C ó S, y

50

Z^A es OR^{6A} , SR^{6A} , $NR^{6A}R^{7A}$, $PR^{6A}R^{7A}$, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno de 5 a 7 miembros, -alqueno C_2-C_{10} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono, en la parte del arilo, ó SiR^{8A}_3 ,

55

$E^{1A}-E^{5A}$ son, cada una de ellas, carbono, o bien, no más de una E^{1A} a E^{5A} , es fósforo ó nitrógeno, de una forma preferible, de una forma preferible, carbono,

t es 1, 2 ó 3 y, en dependencia de la valencia de M^{1A} , ésta tiene el valor al cual, el complejo de la fórmula general la Θ d, (I), se encuentra en estado no cargado

60

en donde,
 R^{1A} a R^{5A} son, son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, el cual portar, a su vez, grupos alquilo C_1-C_{10} , como sustituyentes, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo, el cual tiene de 1 a 16 átomos de carbono en la parte del

alquilo, y de 6 a 21 átomos de carbono en la parte del arilo, $\text{NR}^{8\text{A}}_2$, $\text{N}(\text{SiR}^{8\text{A}}_3)_2$, $\text{OR}^{8\text{A}}$, $\text{OSiR}^{8\text{A}}_3$, $\text{SiR}^{8\text{A}}_3$, en donde, los radicales orgánicos $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{5\text{A}}$, pueden también encontrarse sustituido por halógenos y / o dos radicales $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{5\text{A}}$, de una forma particular, radicales vecinos, pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y / o dos radicales vecinos $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{5\text{A}}$, pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de heterociclo, de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, el cual contiene, por lo menos, un átomo consistente en N, P, O y S,

$\text{R}^{6\text{A}}$ y $\text{R}^{7\text{A}}$ son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, en donde, los radicales orgánicos $\text{R}^{6\text{A}}$ y $\text{R}^{7\text{A}}$ pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales $\text{R}^{6\text{A}}$ y $\text{R}^{7\text{A}}$ pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco, de seis ó de siete miembros, ó $\text{SiR}^{8\text{A}}$ y

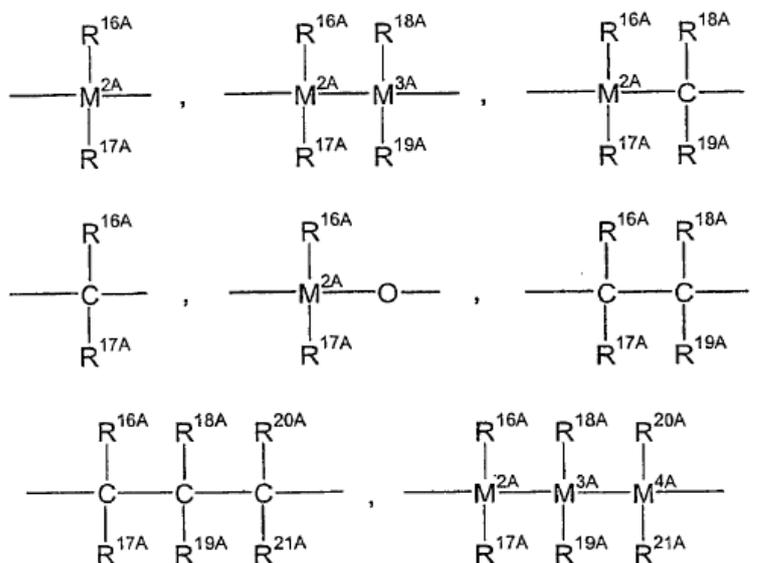
los radicales $\text{R}^{8\text{A}}$ pueden ser iguales o diferentes, y pueden ser, cada uno de ellos, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ó arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, en donde, los radicales orgánicos $\text{R}^{8\text{A}}$ pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales $\text{R}^{8\text{A}}$ pueden también encontrarse unidos para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y

$\text{R}^{9\text{A}}$ a $\text{R}^{13\text{A}}$ son, cada una de ellos, de una forma independiente el uno con respecto al otro, hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, con 5 a 7 miembros cicloalquilo ó cicloalqueno, los cuales, a sus vez, pueden portar grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, como sustituyentes, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, arilalquilo, el cual tiene de 1 a 6 átomos de carbono en la parte del alquilo y 6 -21 átomos de carbono en la parte del arilo, $\text{R}^{14\text{A}}\text{-C}(\text{O})\text{O}$, $\text{R}^{14\text{A}}\text{-C}(\text{O})\text{NR}^{14\text{A}}$, $\text{NR}^{14\text{A}}_2$, $\text{N}(\text{SiR}^{14\text{A}}_3)_2$, $\text{OR}^{14\text{A}}$, $\text{OSiR}^{14\text{A}}_3$, $\text{SiR}^{14\text{A}}_3$, en donde, los radicales orgánicos $\text{R}^{9\text{A}}\text{-R}^{13\text{A}}$, pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales $\text{R}^{9\text{A}}\text{-R}^{13\text{A}}$, de una forma particular, radicales vecinos, pueden también encontrarse unidos, para formar a un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y / o dos radicales vecinos $\text{R}^{9\text{A}}\text{-R}^{13\text{A}}$, pueden encontrarse unidos, para formar para formar un heterociclo de cinco, de seis o de siete miembros, el cual contiene por lo menos un átomo de entre el grupo consistente en N, P, O y S, en donde,

los radicales $\text{R}^{14\text{A}}$ son idénticos o diferentes y éstos son, cada uno de ellos, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, ó arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, en donde, los radicales orgánicos $\text{R}^{14\text{A}}$ pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales $\text{R}^{14\text{A}}$ pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y

$\text{E}^{6\text{A}}\text{-E}^{10\text{A}}$ son, cada una de ellas, carbono, o no más de una $\text{E}^{6\text{A}}$ a $\text{E}^{10\text{A}}$ es fósforo ó nitrógeno, de una forma preferible carbono,

$\text{R}^{15\text{A}}$ es



= $\text{BR}^{16\text{A}}$, = $\text{BNR}^{16\text{A}}\text{R}^{17\text{A}}$, = $\text{AIR}^{16\text{A}}$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = $\text{NR}^{16\text{A}}$, = CO, = $\text{PR}^{16\text{A}}$ ó = $\text{P}(\text{O})\text{R}^{16\text{A}}$,

o dos radicales R^{1A} a R^{5A} y / o R^{9A} a R^{13A} conjuntamente con el anillo C₅, forman un sistema de indenilo, fluorenilo ó de indenilo o fluorenilo sustituido.

5 Los complejos que son particularmente de utilidad, de la fórmula (Ib), son aquéllos en los cuales los radicales de ciclopentadienilo, son idénticos.

Los ejemplos de los complejos que son particularmente de utilidad, son el bis(ciclopentadienil)cromo y el bis(indenil)cromo.

10 Otros complejos adicionales los cuales son de particularmente de utilidad, de la fórmula (Ib), son aquéllos, en donde,

M^{1A} es hafnio y

X^A es flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ ó bencilo, ó dos radicales X^A, forman un ligando de butadieno, sustituido ó insustituido,

15 t es 2,

R^{1A} a R^{5A} son, cada una de ellas, hidrógeno, alquilo C₁-C₈, arilo C₆-C₁₀, y

R^{9A} a R^{13A} son, cada una de ellas, hidrógeno, alquilo C₁-C₈ ó arilo C₆-C₁₀,

20 R^{8A} y R^{14A} pueden ser idénticas o diferentes, y puede ser, cada una de ellas, alquilo C₁-C₁₀-, cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, arilo C₆-C₂₂, alcoxi C₁-C₁₀, ó ariloxi C₆-C₁₀-, en donde, los radicales orgánicos R^{8A} y R^{14A}, pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{8A} ó R^{14A} pueden también encontrarse unidos, para formar a un anillo de cinco, de seis o de siete miembros,

o dos radicales R^{1A} a R^{5A} y / o R^{9A} a R^{13A} conjuntamente con el anillo C₅, forman un sistema de indenilo, fluorenilo ó de indenilo o fluorenilo sustituido

tal como, por ejemplo,

25 el dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(indenil)hafnio, el dicloruro de bis(fluorenil)hafnio, el dicloruro de bis(tetrahidroindenil)hafnio, el dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(trimetoxysililciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(etil-ciclo-pentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(isobutilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(3-butenilciclo-pentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(metilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(1,3-di-tert-butilciclopenta-dienil)hafnio, el dicloruro de bis(trifluorometilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(tert-butilciclo-pentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(fenilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(N,N-dimetilamino-metilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(1-n-butil-3-metilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de (ciclopentadienil)(metilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de (ciclo-pentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de (metilciclopentadienil)(n-butilciclo-pentadienil)hafnio, el dicloruro de (ciclopentadienil)(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio, el dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)-hafnio, y así mismo, también, los correspondientes compuestos de dimetilhafnio.

Un grupo adicionalmente preferido del grupo de los complejos (Ib), son los complejos, en los cuales:

40 M^{1A} es zirconio,
X^A es flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ ó bencilo, ó dos radicales X^A forman un ligando de butadieno, sustituido ó insustituido,

t es 1 ó 2, de una forma preferible 2,

45 R^{1A} a R^{5A} son, cada una de ellas, hidrógeno, alquilo C₁-C₈, arilo C₆-C₁₀, OSiR^{8A}₃, y

R^{9A} a R^{13A} son, cada una de ellas, hidrógeno, alquilo C₁-C₈ ó arilo C₆-C₁₀, OSiR^{14A}₃ y

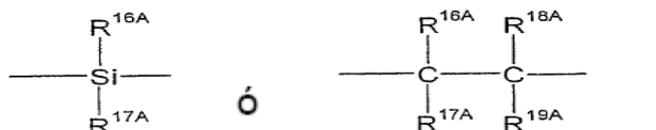
50 R^{8A} y R^{14A} pueden ser idénticas o diferentes, y puede ser, cada una de ellas, alquilo C₁-C₁₀-, cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, arilo C₆-C₂₂, alcoxi C₁-C₁₀, ó ariloxi C₆-C₁₀-, en donde, los radicales orgánicos R^{8A} y R^{14A}, pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{8A} ó R^{14A} pueden también encontrarse unidos, para formar a un anillo de cinco, de seis o de siete miembros,

o dos radicales R^{1A} a R^{5A} y / o R^{9A} a R^{13A} conjuntamente con el anillo C₅, forman un sistema de indenilo, fluorenilo ó de indenilo o fluorenilo sustituido

55 La preparación de tales tipos de sistemas, y de las formas preferidas de presentación, se dan a conocer, por ejemplo, en la solicitud de patente FI - A - 960 437.

Los complejos que son particularmente de utilidad, de la fórmula (Ic), son aquéllos, en los cuales, R^{15A} es

60



65

M^{1A} es titanio, zirconio ó hafnio, de una forma particular, zirconio ó hafnio,

los radicales X^A son idénticos o diferentes y son, cada uno de ellos, cloro, alquilo C₁-C₄, bencilo, fenilo ó alquilariloxi C₇-C₁₅.

Otros complejos adicionalmente preferidos de la fórmula (Ic), son los consistentes en los complejos de bisindenilo provistos de puentes, en la forma rac ó pseudos-rac, en donde, la forma pseudo-rac, se refiere a los complejos en los cuales los dos ligandos de indenilo, se encuentran en un orden de distribución rac, el uno, en relación con el otro, cuando todos los sustituyentes del complejo, se encuentran indiferenciados.

Otros complejos adicionales (Ic) que son de utilidad, de una forma particular, son el dicloruro de metilenbis(ciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de metilenbis(3-metilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de metilenbis(3-n-butilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de metilenbis(indenil)zirconio, el dicloruro de metilenbis(tetrahidroindenil)zirconio, el dicloruro de isopropilidenbis(ciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de isopropilidenbis(3-trimetilsililciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de isopropilidenbis(3-metilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de isopropilidenbis(3-n-butilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de isopropilidenbis(3-fenilciclo-pentadienil)zirconio, el dicloruro de isopropilidenbis(indenil)zirconio, el dicloruro de isopropiliden-bis(tetrahidro-indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(ciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilano-diilbis(indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(tetrahidroindenil)zirconio, el dicloruro de etilenbis-(ciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de etilenbis(indenil)zirconio, el dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio, el dicloruro de tetrametiletilen-9-fluorenilciclopentadienilzirconio, el dicloruro de dimetilsilano-diilbis(tetrametilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-trimetilsililciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-metilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-n-butilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-tert.-butil-5-metilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-tert-butil-5-etilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-isopropilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-tert.-butil-indenil)zirconio, el dibromuro de dietilsilano-diilbis(2-metilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetil-silanodiilbis(3-metil-5-metilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-etil-5-isopropil-ciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-bencindenil)zirconio, dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,5-bencindenil)zirconio dicloruro, el dicloruro de metilfenilsilanodiilbis(2-metil-4,5-bencindenil)zirconio, el dicloruro de metilfenilsilanodiilbis(2-etil-4,5-bencin-denil)zirconio, el dicloruro de difenilsilanodiilbis(2-metil-4,5-bencindenil)zirconio, el dicloruro de difenilsilanodiilbis(2-etil-4,5-bencindenil)zirconio, el dicloruro de difenilsilanodiilbis(2-metilindenil)hafnio dicloruro, dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4-fenilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(1-naftil)indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4-(1-naftil)indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-propil-4-(1-naftil)indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-i-butil-4-(1-naftil)-indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-propil-4-(9-fenantril)indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-isopropilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2,7-dimetil-4-isopropilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,6-diisopropilindenil)zirconio, el de dicloruro dimetilsilanodiilbis(2-metil-4[p-trifluorometilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-[3',5'-dimetilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-[4'-tert.-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dietilsilanodiilbis(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-propil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-isopropil-4-[4'-tert.-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2-n-butil-4-[4'-tert.-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-hexil-4-[4-tert-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-fenilindenil)(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-(1-naftil)indenil)(2-metil-4-(1-naftil)indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]-indenil)(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]-indenil)(2-etil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilano-diil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]-indenil)-(2-metil-4-[3',5'-bis-tert-butilfenil]indenil)zirconio, el dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]-indenil)(2-metil-4-[1'-naftil]indenil)zirconio y el dicloruro de etilen(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)zirconio, y así mismo, también, los correspondientes compuestos de dimetilzirconio, de monocloromono(alquilariloxi)zirconio y de di(alquilariloxi)zirconio. Los complejos, se utilizan, de una forma preferible, en la forma rac.

Tales tipos de complejos, pueden sintetizarse mediante procedimientos, los cuales son en sí mismo conocidos, dándose preferencia a hacer reaccionar los aniones de hidrocarburos cíclicos apropiadamente sustituidos, con haluros de titanio, de zirconio, de hafnio, de vanadio, de niobio, de tántalo o de cromo. Los ejemplos de procedimientos de preparación apropiados, se describen, inter alia, en el Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359 - 370.

Los complejos de la fórmula general (Id) los cuales son particularmente de utilidad, son aquéllos, en los cuales,

M^{1A} es titanio ó zirconio, de una forma particular, titanio, y

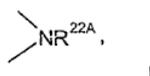
X^A es cloro, alquilo C₁-C₄ ó fenilo o dos radicales X^A forman un ligando de butadieno, sustituido ó insustituido,

R^{15A} es

5



10 A^{1A} es -O-, -S- ó



15

t es 1 ó 2, de una forma preferible, 2,

R^{1A} a R^{3A} y R^{5A} son, cada una de ellas, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo ó cicloalquenilo con 5 a 7 miembros, arilo C₆-C₂₂, NR^{8A}₂ ó Si(R^{8A})₃, en donde, dos radicales R^{1A} a R^{3A} y R^{5A} pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, dándose una preferencia especial a que todas las R^{1A} a R^{3A} y R^{5A}, sean metilo.

20

Los complejos particularmente apropiados de la fórmula (Id) son el dicloruro de dimetilsilanodiil-(tetrametilciclopentadienil)(fenilamino)titanio, el dicloruro de dimetilsilanodiil(tetrametilciclopentadienil)(bencilamino)-titanio, el dicloruro de dimetilsilanodiil(tetrametilciclopentadienil)(tert.-butilamino)titanio, el dicloruro de dimetil-silanodiil(tetrametilciclopentadienil)(adamantil)titanio ó el dicloruro de dimetilsilanodiil(indenil)(tert.-butilamino)titanio.

25

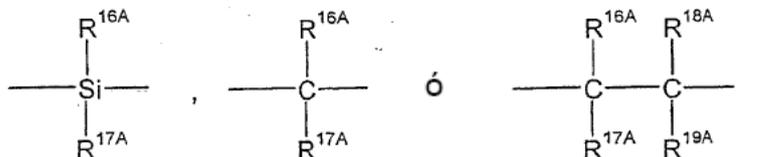
Otro grupo de complejos adicionales que son particularmente de utilidad, de la fórmula (Id), es aquél, consistente en complejos, en los cuales,

30 M^{1A} es titanio, vanadio ó cromo, de una forma preferible, en el estado de oxidación III y

X^A es cloro, alquilo C₁-C₄ ó fenilo, ó dos radicales X^A forman un ligando de butadieno, sustituido ó insustituido,

R^{15A} es

35



40

A^{1A} es -O-R^{22A}, -NR^{22A}₂, -PR^{22A}₂ ó un sistema de anillo heterocíclico, insustituido, sustituido o condensado, de una forma particular, heteroaromático,

45

v es 1 ó cuando A^{1A} es un sistema de anillo heterocíclico insustituido, sustituido o condensado, ésta puede ser 0 ó 1, y

50

R^{1A} a R^{3A} y R^{5A} son, cada una de ellas, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo ó cicloalquenilo con 5 a 7 miembros, arilo C₆-C₂₂, ó Si(R^{8A})₃, en donde, dos radicales R^{1A} a R^{3A} y R^{5A} pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros.

En una forma preferida de presentación de (Id), A^{1A}, es un sistema de anillo heteroaromático, insustituido, sustituido o condensado, y M^{1A} es cromo. A^{1A} es, de una forma muy particularmente preferible, un quinolilo insustituido o sustituido, por ejemplo, sustituido por alquilo, de una forma particular, un quinolilo sustituido o insustituido, enlazado en la posición 8 ó en la posición 2, y v, es 0, ó A^{1A} es un piridilo sustituido ó insustituido, enlazado en la posición 2 y,

55

v es 1. Los compuestos de metales de transición preferidos, de este tipo, son el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2,4-dimetilciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-3-isopropil-5-metilciclopentadienil-cromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-3-tert.-butil-5-metilciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)tetrahidroindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)indenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metilindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-isopropilindenil-cromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-etilindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-tert.-butilindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)bencindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metilbencindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2,4-dimetilciclo-pentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil-cromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))tetra-

65

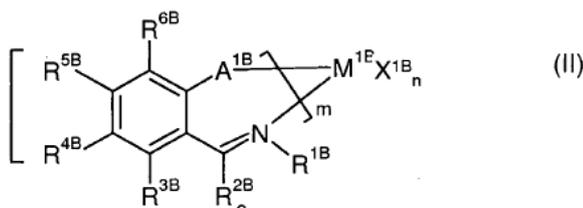
hidroindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))indenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilindenil-cromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-isopropilindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-etilindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-tert-butil-indenilcromo(III) el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))bencindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(2-piridilmetil)tetrametilciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(2-piridilmetil)indenil-cromo (III) y el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilbencindenilcromo(III).

En una forma particularmente preferida de presentación de (Id), por lo menos uno de los sustituyentes R^{1A} a R^{3A} y R^{5A} , es un arilo C_6-C_{22} , A^{1A} es un quinolilo sustituido ó insustituido, enlazado en la posición 8 ó en la posición 2 y, v es 0, ó A^{1A} es un piridilo sustituido ó insustituido, enlazado en la posición 2, y v es 1, y M^{1A} es cromo, tal como, por ejemplo el dicloruro de 1-(8-quinolil)-3-fenilciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-3-(1-naftil)ciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-3-(4-trifluorometilfenil)ciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-3-(4-clorofenil)ciclopentadienil-cromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metil-3-fenilciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metil-3-(1-naftil)ciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metil-3-(4-trifluorometilfenil)ciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metil-3-(4-clorofenil)ciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-fenilbencindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metil-3-fenilciclopentadienilcromo (III), el dicloruro de 1-(8-(2-metil-quinolil))-2-fenilindenilcromo (III), el dicloruro de 1-(2-piridilmetil)-3-fenilciclopentadienil-cromo(III), el dicloruro de 1-(2-piridilmetil)-2-metil-3-fenilciclopentadienilcromo(III), el dicloruro de 1-(2-quinolilmetil)-3-fenilciclopentadienilcromo, el dicloruro de 1-(2-piridilmetil)-3-fenil-ciclopentadienilcromo, el dicloruro de 1-(2-piridil-1-metiletil)-3-fenilciclopentadienilcromo, el dicloruro de 1-(2-piridil-1-fenilmetil)-3-fenil-ciclopentadienilcromo, el dicloruro de 1-(2-quinolilmetil)indenilcromo, el dicloruro de 1-(2-piridilmetil)indenilcromo, el dicloruro de 1-(2-piridil-1-fenilmetil)indenilcromo, el dicloruro de 1-(2-piridil-1-fenilmetil)indenilcromo, el dicloruro de 5-[(2-piridil)metil]-1,2,3,4-tetrametilciclopentadienilcromo y el dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilbencindenilcromo (III).

La preparación de tales tipos de ligandos de ciclopentadienilo funcionales, se conoce, desde hace mucho tiempo. Las diversas rutas sintéticas para estos ligandos complejantes, se encuentran descritas, por ejemplo, por parte de M. Enders et. al. en Chem. Ber. (1996), 129, 459 - 463, ó por parte de P. Jutzi y U. Siemeling, en J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175 - 185.

Los complejos de metales, de una forma particular los complejos de cromo, pueden obtenerse de una forma sencilla, procediendo a hacer reaccionar las apropiadas sales de metales, tales como, por ejemplo, los cloruros de metales, con el anión del ligando (tal como, por ejemplo, de una forma análoga a la que se encuentra descrita en la solicitud de patente alemana DE - A - 19 710 615).

Otros compuestos apropiados adicionales, son los compuestos de metales de transición, los cuales contienen radicales que no son ciclopentadienilos, a los cuales se les hará referencia, en la parte que sigue de este documento, como complejos exentos de Cp. Los complejos exentos de Cp, los cuales son apropiados, incluyen a los complejos de la fórmula general (II)



en donde,

M^{1B} es titanio, zirconio ó hafnio,

R^{1B} a R^{6B} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros los cuales, a sus vez, pueden portar alquilo grupos C_1-C_{10} como sustituyentes, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo, el cual tiene de 1 a 16 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 21 átomos de carbono en la parte del arilo, ó SiR^{9B}_3 , en donde, los radicales orgánicos $R^{1B}-R^{6B}$ pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales $R^{1B}-R^{6B}$, de una forma particular, radicales vecinos, pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y / o dos radicales vecinos $R^{1B}-R^{6B}$ pueden encontrarse unidos, para formar un heterociclo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, el cual contiene por lo menos un átomo de entre el grupo consistente en N, P, O y S,

los radicales X^{1B} son, cada una de ellos, de una forma independiente el uno con respecto al otra, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C^1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono

en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, $-OR^{7B}$, $-NR^{7B}R^{8B}$, $R^{7B}COO-$ ó $R^{7B}R^{8B}N-COO-$, y los radicales X^{1B} pueden encontrarse unidos, el uno con el otro,

A^{1B} es $-O-$, $-OR^{7B}$, $-NR^{7B}$ ó $-NR^{7B}R^{8B}$,

m es 1 ó 2,

n es 1, 2 ó 3, y en dependencia de la valencia de M^{1A} , ésta tiene el valor al cual, el complejo de metaloceno de la fórmula general (II), no se encuentra cargado.

o es 1, cuando NR^{1B} conjuntamente con el carbono contiguo, forma una imina, ó ésta es 2, cuando NR^{1B} porta una carga negativa,

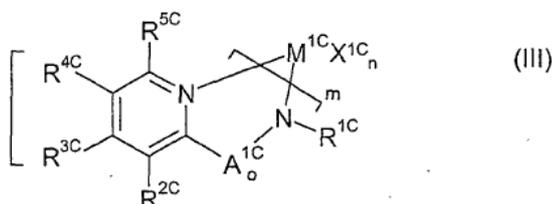
en donde,

R^{7B} y R^{8B} son, cada una de ellas, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo con 5 a 7 miembros, alquenilo C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, ó SiR^{9B} , en donde, los radicales orgánicos R^{7B} y R^{8B} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{7B} y R^{8B} pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros y,

los radicales R^{9B} pueden ser idénticos o diferentes, y pueden ser, cada uno de ellos alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo con 5 a 7 miembros, alquenilo C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alcoxi C_1-C_4 ó ariloxi C_6-C_{10} , en donde, los radicales orgánicos R^{9B} , pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{9B} pueden también encontrarse unidos, para formar a un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros.

Los compuestos de metales de transición preferidos de la fórmula general (II) son los complejos de iminofenóxido, en los cuales, A^{1B} es $-O-$, y o es 1, y los cuales puede prepararse, por ejemplo, a partir de salicialdehídos sustituidos o insustituidos, y aminas primarias de una forma particular, arilaminas sustituidas e insustituidas. La preparación de tales tipos de compuestos, se encuentra descrita, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP - A - 1 013 674.

Otros complejos exentos de Cp, los cuales son apropiados, de una forma adicional, son aquéllos de la fórmula general (III):



en donde,

M^{1C} es titanio, zirconio ó hafnio,

R^{1C} a R^{5C} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , cicloalquilo ó cicloalquenilo con 5 a 7 miembros, alquenilo C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo, el cual tiene de 1 a 16 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 21 átomos de carbono en la parte del arilo ó SiR^{6C} , en donde, los radicales orgánicos $R^{1C}-R^{5C}$, pueden así mismo, también, encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales $R^{1C}-R^{5C}$, de una forma particular, radicales vecinos, pueden así mismo, también, encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y / o dos radicales vecinos $R^{1C}-R^{5C}$, pueden encontrarse unidos, para formar un heterociclo de cinco, de seis o de siete miembros, el cual contiene, por lo menos, un átomo de entre el grupo consistente en N, P, O y S,

los radicales X^{1C} son, cada una de ellos, de una forma independiente el uno con respecto al otro, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo de 5 a 7 miembros, alquenilo C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, $-OR^{6C}$, $-NR^{6C}R^{7C}$, $R^{6C}COO-$ ó $R^{6C}R^{7C}N-COO-$, y los radicales X^{1C} , pueden encontrarse unidos, el uno con el otro,

A^{1C} es $-CR^{6C}R^{7C}$ ó $-CR^{6C}=\$,

m es 1 ó 2,

n es 1, 2 ó 3 y n, en dependencia de la valencia de M^{1A} , tiene el valor, al cual, el complejo de metalloceno de la fórmula general (II), no se encuentra cargado,

o es 0 ó 1,

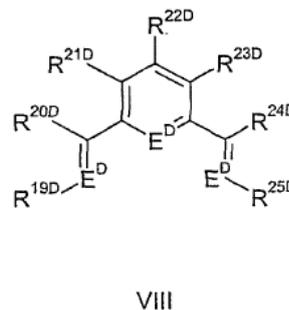
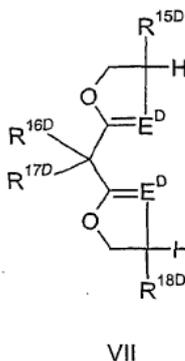
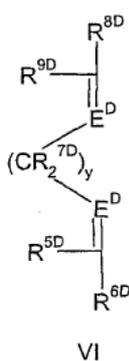
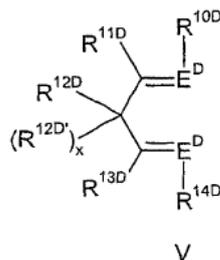
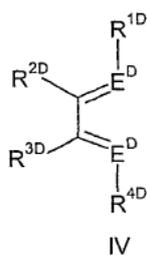
en donde,

R^{6C} y R^{7C} son, cada una de ellas, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, ó SiR^{8C} , en donde, los radicales orgánicos R^{6C} y R^{7C} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{6C} y R^{7C} pueden también encontrarse unidos, para formar a un anillo de cinco miembros, de seis miembros o de siete miembros, y

los radicales R^{8C} pueden ser idénticos o diferentes, y pueden ser, cada uno de ellos, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, alcoxi C_1-C_4 ó arilo C_6-C_{10} , en donde, los radicales orgánicos R^{8C} , pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y / o dos radicales R^{8C} pueden también encontrarse unidos, para formar a un anillo de seis miembros o de siete miembros.

Los complejos orgánicos preferidos de metales de transición de la fórmula general (III), son complejos, en los cuales, o es 1, A^{1C} es $-CR^{6C}R^{7C}-$ y R^{1C} es un arilo C_6-C_{22} . La preparación de tales tipos de compuestos, se encuentra descrita, por ejemplo, en las patentes internacionales WO 02 / 04 6249 y WO 03 / 040 201.

Otros complejos exentos de Cp adicionalmente preferidos, son los complejos, los cuales tienen por lo menos un ligando de las fórmulas generales IV a VIII,



en donde, el metal de transición, se selecciona de entre los elementos consistentes en Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt y los elementos de las tierras raras. Se les da preferencia a compuestos los cuales tienen níquel, hierro, cobalto ó paladio, como metal central.

E^D es un elemento del 15 de la Tabla Periódica de los Elementos, de una forma preferible N ó P, de una forma particularmente preferible, N. Los dos o tres átomos E^D , en una molécula, pueden ser idénticos o diferentes.

Los radicales R^{1D} a R^{25D} , dentro de un sistema de ligandos IV a VII, pueden ser idénticos o diferentes y, éstos, tienen los siguientes significados:

R^{1D} y R^{4D} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo ó cicloalqueno con 5 a 7 miembros, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} ó alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, en donde, los radicales orgánicos R^{1D} y R^{4D} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos, de una forma preferible,

radicales de hidrocarburos, en los cuales, el átomo de carbono contigua al elemento E^D , se encuentra enlazado a por lo menos dos átomos de carbono,

R^{2D} y R^{3D} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, hidrógeno, C_1 - C_{10} -alquilo, cicloalquilo ó cicloalquenilo, de 5 a 7 miembros, alquenilo C_2 - C_{22} , arilo C_6 - C_{22} ó alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, en donde, los radicales orgánicos R^{2D} y R^{3D} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y, R^{2D} y R^{3D} pueden también formar, así mismo, conjuntamente, un sistema de anillo, en el cual pueden encontrarse presentes uno o más heteroátomos,

R^{5D} a R^{9D} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo, de 5 a 7 miembros, alquenilo C_2 - C_{22} , arilo C_6 - C_{22} ó alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, en donde, los radicales orgánicos R^{5D} a R^{9D} , pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y R^{6D} y R^{5D} ó R^{8D} y R^{9D} ó dos R^{7D} pueden formar, conjuntamente, un sistema de anillo,

R^{10D} y R^{14D} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo con 5 a 7 miembros, alquenilo C_2 - C_{22} , arilo C_6 - C_{22} , ó alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, en donde, los radicales orgánicos R^{10D} y R^{14D} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos,

R^{11D} , R^{12D} , R^{12D} , y R^{13D} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo de 5 a 7 miembros, alquenilo C_2 - C_{22} , arilo C_6 - C_{22} ó alquilarilo el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, en donde, los radicales orgánicos R^{11D} , R^{12D} , R^{12D} , y R^{13D} pueden también encontrarse sustituidos por halógenos y uno o más radicales terminales o vecinos R^{11D} , R^{12D} , R^{12D} , y R^{13D} pueden formar, conjuntamente, un sistema de anillo,

R^{15D} - R^{18D} y R^{20D} - R^{24D} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo ó cicloalquenilo de 5 a 7 miembros, alquenilo C_2 - C_{22} , arilo C_6 - C_{22} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo ó SiR^{26D}_3 , en donde, los radicales orgánicos R^{15D} - R^{18D} y R^{20D} - R^{24D} , pueden también encontrarse sustituidos por halógenos, y dos radicales vecinos R^{15D} - R^{18D} y R^{20D} - R^{24D} , pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros o de seis miembros,

R^{19D} y R^{25D} son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos carbono en la parte del alquilo y 6 - 20 átomos de carbono en la parte del arilo, ó NR^{26D}_2 , en donde, los radicales orgánicos R^{19D} y R^{25D} , pueden también encontrarse sustituidos por halógenos,

los radicales R^{26D} son, cada una de ellos, de una forma independiente el una con respecto al otro, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , cicloalquilo ó cicloalquenilo de 5 a 7 miembros, alquenilo C_2 - C_{20} , arilo C_6 - C_{22} ó alquilarilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y 6 - 20 átomos de carbono en la parte del arilo y dos radicales R^{26D} , pueden también encontrarse unidos, para formar un anillo de cinco miembros de seis miembros,

x es 0 ó 1, encontrándose, el complejo de la fórmula (V), negativamente cargado, cuando x 0, e

y es un número entero de 1 a 4, de una forma preferible 2 ó 3.

Los complejos exentos de Cp, los cuales son apropiados, de una forma particular, son aquéllos que tienen Fe, Co, Ni, Pd ó Pt como metal central y que contienen ligandos de la fórmula (IV). Se les da una preferencia particular, a los complejos de diimina de Ni ó de Pd, tales como, por ejemplo:

el dicloruro de di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienopaladio, el dicloruro de di(di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienóniquel, el di(2,6-di-i-propilfenil)dimetildiazabutadien-dimetilpaladio, el di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienodimetilniquel, el dicloruro de di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienopaladio, el dicloruro de di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienóniquel, el di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiazabutadien-dimetilpaladio, el di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienodimetilniquel, el dicloruro de di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiazabutadieno-paladio, el dicloruro de di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienóniquel, el di(2-metilfenil)-2,3-dimetil-diazabutadienodimetil-paladio, el di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienodimetilniquel, el dicloruro de difenil-2,3-dimetil-diazabutadienopaladio, el dicloruro de difenil-2,3-dimetildiazabutadienóniquel, el difenil-2,3-dimetildiaza-butadieno-dimetilpaladio, el difenil-2,3-dimetildiaza-butadienodimetilniquel, el dicloruro de di(2,6-dimetilfenil)-azanaftenopaladio, el dicloruro de di(2,6-dimetilfenil)azanaftenóniquel, el di(2,6-dimetilfenil)azanaften-dimetilpaladio, di(2,6-dimetilfenil)-azanaftendimetilniquel, el dicloruro de 1,1'-dipiridilpaladio, el dicloruro de 1,1'-dipiridilniquel, 1,1'-dipiridildimetilpaladio, el 1,1'-dipiridildimetilniquel.

Los compuestos (VIII) los cuales son particularmente de utilidad, incluyen también, así mismo, a aquellos compuestos los cuales se encuentran descritos en J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 y siguientes. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 y en la patente internacional WO 98 / 27 124. E^D es, de una forma preferible, nitrógeno y R^{19D} y R^{25D}, en (VIII) son, cada una de ellas, de una forma preferible fenilo, naftilo, bifenilo, antranilo, o-, m-, p-metilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, ó 2,6-dimetilfenilo, -diclorofenilo ó -dibromofenilo, 2-cloro-6-metilfenilo, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- ó 3,4,5-trimetilfenilo, de una forma particular, 2,3- ó 2,6-dimetilfenilo, -diisopropilfenilo, -diclorofenilo ó -dibromofenilo y 2,4,6-trimetilfenilo. Al mismo tiempo, R^{20D} y R^{24D} son, de una forma preferible, hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo n-octilo, bencil ó fenilo, de una forma particular, hidrógeno ó metilo. R^{21D} y R^{23D} son, de una forma preferible, hidrógeno y, R^{22D} es, de una forma preferible hidrógeno, metilo, etilo ó fenilo, de una forma particular, hidrógeno. Se le da preferencia a los complejos de ligandos F-VIII, con los metales de transición Fe, Co ó Ni, de una forma particular, Fe. Se le da una preferencia particular, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,4-dimetilfenilimin)hierro, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,4,6-trimetilfenilimin)hierro, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2-cloro-6-metilfenil)hierro, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diclorofenilimin)hierro, al dicloruro de 2,6-piridinedicarboxaldehidobis(2,6-diisopropil-fenilimin)hierro, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,4-dimetilfenilimin)cobalto, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,4,6-trimetilfenilimin)cobalto, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2-cloro-6-metilfenil)cobalto, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diisopropilfenilimin)cobalto, al dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diclorofenilimin)cobalto y al dicloruro de 2,6-piridin-dicarboxaldehidobis(2,6-diisopropilfenilimin)cobalto.

Otros compuestos de metales de transición los cuales son apropiados, son los complejos que tienen ligandos quelantes bidentados o tridentados, que tienen funciones amina ó amida. En tales tipos de ligandos, una función éter, se encuentra enlazada, por ejemplo, a una función amina ó a una función amida.

Los complejos exentos de Cp los cuales son apropiados, incluyen así mismo, también, a los compuestos de imidocromo, en los cuales, el cromo, porta por lo menos un grupo imido, como estructural. Estos procedimientos, así como también su preparación, se encuentran descritos, por ejemplo, en la patente internacional WO 01 /09 148.

Otros complejos exentos de Cp, los cuales son apropiados, de una forma adicional, son los complejos que tienen un ligando macrocíclico tridentado, siendo éstos, de una forma particular, los 1,3,5-triazaciclohexanos y los 1,4,7-triazaciclonoananos, sustituidos e insustituidos. En el caso de que se trate de este tipo de complejos, son entonces igualmente preferibles, los complejos de cromo. Los complejos de este tipo, los cuales se prefieren, son el tricloruro de [1,3,5-tri(metil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo, el tricloruro de [1,3,5-tri(etil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo, el tricloruro de [1,3,5-tri(octil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo, el tricloruro de [1,3,5-tri(dodecil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo, y el tricloruro de [1,3,5-tri(bencil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo.

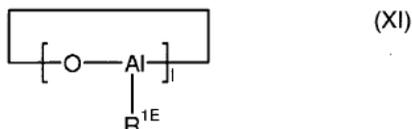
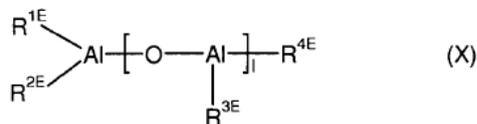
En el procedimiento de la presente invención, se utilizan por lo menos dos compuestos de metales de transición diferentes, utilizándose, de una forma preferible dos compuestos de metales de transición, diferentes. La combinaciones preferidas de los compuestos de metales de transición las cuales son apropiadas en los procedimientos de la presente invención, de una forma particular, son aquéllas, en las cuales, se utiliza por lo menos un complejo exento de Cp, de una forma particular, un complejo de la fórmula (VIII). Se le da también una presencia particular, así mismo, a las combinaciones las cuales comprenden por lo menos un complejo de la fórmula I, de una forma particular, un complejo de la fórmula I, y un complejo exento de Cp de la fórmula VIII, un complejo de la fórmula I y un complejo exento de Cp de la fórmula II, un complejo de la fórmula I y un complejo exento de Cp de la fórmula II ó dos complejos diferentes de la fórmula Ib. El procedimiento, es de utilidad, de una forma particular, para las combinaciones las cuales comprenden un complejo de la fórmula Ib ó de la fórmula Id y un complejo exento de Cp de la fórmula VIII. Se prefieren así mismo, también, las formas preferidas de presentación de los compuestos de metales de transición, en las respectivas combinaciones.

Los dos compuestos de metales de transición, pueden premezclarse, antes de proceder a su mezclado con el compuesto e organoaluminio hidrolizado, o éstos pueden añadirse de una forma simultánea o de una forma secuencial.

El factor de relación o cociente del metal de transición del primer compuesto de metal de transición, con respecto al metal de transición del segundo compuesto de metal de transición diferente es, de una forma usual, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 100 hasta 100 : 1, siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 10 hasta 100 : 1 y, siendo éste, de una forma particularmente preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 8.

Los dos compuestos de metales de transición, se mezclan con un compuesto de organoaluminio hidrolizado, el cual se selecciona de entre el grupo consistente en los aluminóxanos y los hidroxialuminóxanos.

Los compuestos de organoaluminio, hidrolizados, los cuales son, de una forma particular, muy apropiados, son los aluminoxanos. Como aluminoxanos, es posible utilizar, por ejemplo, los compuestos los cuales se encuentran descritos en la patente internacional WO 00 / 31 090. Los aluminoxanos, los cuales son de utilidad, de una forma particular, son los compuestos de aluminoxano de cadena abierta o cíclicos, de la fórmula general (X) u (XI)



en donde, $\text{R}^{1\text{E}}-\text{R}^{4\text{E}}$ son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, un grupo alquilo C_1-C_{10} , de una forma preferible un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo ó un grupo isobutilo, e l es un número entero de 1 a 40, siendo ésta, de una forma preferible, un número entero de 4 a 25.

Un compuesto de aluminoxano el cual es especialmente de utilidad, es el metilaluminoxano.

Estos compuestos oligoméricos de aluminoxano se preparan, de una forma usual, mediante una reacción controlada de una solución de trialquilaluminio, de una forma particular, de trimetilaluminio, con agua. De una forma general, los compuestos oligoméricos de aluminoxano, los cuales se han obtenido de este modo, se encuentran en forma de mezclas de ambas moléculas, moléculas lineales y moléculas cíclicas de varias longitudes, de tal forma que debe considerarse como una media. Los compuestos de aluminoxano, pueden así mismo utilizarse, también, en mezcla con otros alquilos de metales, de una forma usual, con alquilos de aluminio (alquil-aluminios). Las preparaciones apropiadas de aluminoxanos, se encuentran comercialmente disponibles en el mercado.

De una forma adicional, es posible el proceder a utilizar aluminoxanos modificados, en lugar de compuestos de aluminoxano de la fórmula general (X) u (XI), como compuestos de organoaluminio hidrolizados. En estos compuestos aluminoxanos modificados, algunos de los radicales de hidrocarburo, se han reemplazado por átomos de hidrógeno, o por radicales de alcoxi, de ariloxi, de siloxi ó de amida.

Se ha encontrado el hecho de que, es ventajoso el utilizar los compuestos de metales de transición y los compuestos de aluminoxano, en unas cantidades tales que, el factor de relación o cociente atómico, del aluminio de los compuestos de aluminoxano, incluyendo cualquier alquil-aluminio presente, con respecto al metal de transición de los dos compuestos de metales de transición, sea el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 1 hasta 2000 : 1, siendo dicho valor de relación, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 : 1 hasta 500 : 1, y siendo, dicho valor de relación, de una forma particular, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 20 : 1 hasta 300 : 1.

Otro tipo de compuestos de organoaluminio, hidrolizados, los cuales son apropiados, de una forma adicional, son los consistentes en la clase correspondiente a los hidroxi-aluminoxanos. Éstos, pueden prepararse, por ejemplo, procediendo a añadir una cantidad correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,5 equivalentes hasta los 1,2 equivalentes, de agua, por equivalente de aluminio o de compuesto de alquilaluminio, siendo dicha cantidad, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,8 equivalentes hasta los 1,2 equivalentes, de agua, por equivalente de aluminio o de compuesto de alquilaluminio, de una forma particular, triisobutilaluminio, a una baja temperatura, siendo dicha temperatura, de una forma usual, la correspondiente a un valor que se encuentre por debajo de los 0 °C. Tales tipos de compuestos, así como también, su uso, en la polimerización de olefinas, se encuentra descrito, por ejemplo, en la patente internacional WO / 24 787. El factor de relación o cociente atómico del aluminio del compuesto de hidroxialuminoxano, con respecto al metal de transición de los dos compuestos de los metales de transición, es, de una forma usual, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 1 hasta 100 : 1, siendo dicho valor de relación, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 : 1 hasta 50 : 1, y siendo, dicho valor de relación, de una forma particular, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 20 : 1 hasta 40 : 1.

El compuesto de organoaluminio, hidrolizado, y dos compuestos de compuestos de metales de transición, se mezclan en cualquier orden. El proceso de mezclado, se lleva a cabo en un disolvente. El proceso de mezclado, se lleva a cabo, de una forma general, durante un transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 minuto hasta 10 horas, de una forma preferible, durante un transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 minutos hasta 5 horas y, de una forma particularmente preferible, durante un

transcurso comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 minutos hasta 2 horas. El proceso de mezclado, puede llevarse cabo a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los - 20 °C hasta los 120 °C, pudiéndose llevar a cabo, de una forma preferible, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0 °C hasta los 70 °C y, de una forma particularmente preferible, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 18 °C hasta los 30 °C.

Los disolventes apropiados, son los disolventes apróticos, siendo éstos, de una forma particular, los hidrocarburos tales como los consistentes en los hidrocarburos aromáticos, los cuales tienen 6 – 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el tolueno, el etilbenceno, ó el xileno, o los hidrocarburos alifáticos, los cuales tienen 6 – 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, los consistentes en hexano, tales como el n-hexano, el n-hexano o el isohexano, el heptano el octano, ó la decalina, o la mezcla de varios hidrocarburos. Se les da una preferencia particular, al tolueno, el hexano y al heptano, y así mismo, también, a mezclas de entre éstos. El compuesto de organoaluminio, hidrolizado, de una forma preferible, se encuentra presente en solución, de una forma preferible, en un hidrocarburo. Es usual, el hecho de proceder a añadir los dos compuestos de metales de transición, a éste. El compuesto de organoaluminio, hidrolizado, se encuentra presente, de una forma preferible, en una concentración correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,5 M hasta los 5 M, siendo dicha concentración, de una forma particular, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 1 M hasta los 3 M.

Se ha encontrado el hecho de que, es ventajoso, el proceder a activar los dos compuestos de metales de transición, conjuntamente, con el compuesto de organoaluminio hidrolizado, durante un transcurso de tiempo adicional, comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 30 minutos hasta las 8 horas, de una forma particular, durante un transcurso de tiempo adicional, comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 45 minutos hasta las 3 horas, después de que se haya completado la mezcla, y antes de proceder a la adición al componente de soporte, en la etapa b). En lo sucesivo, la activación, se entenderá como queriendo dar a entender el hecho consistente en que, a los compuestos presentes en la mezcla, se les concede un tiempo, para que éstos reacciones los unos con los otros. De una forma preferible, se procede al proceso de agitación, para el mezclado de la mezcla, durante el transcurso de dicho periodo de tiempo.

La activación, puede llevarse a cabo a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0 °C hasta los 150°C. La activación, se lleva a cabo, de una forma preferible, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 18 °C hasta los 100°C y, de una forma particular, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 30 °C hasta los 60°C. La actividad del sistema catalizador de la presente invención, puede incrementarse, de una forma adicional, procediendo de esta forma. El proceso de mezclado, y la activación, pueden llevarse a cabo en presencia de luz, o en ausencia de ésta, en dependencia de la sensibilidad a la luz del compuesto de metal de transición.

El volumen total de la mezcla formada, inicialmente, en la etapa A), puede ser, así mismo, también, mayor de un factor de 1,5 veces el volumen de poros total del componente de soporte. En este caso, el volumen total de la mezcla, tubo que reducirse a un valor correspondiente a un factor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,6 veces a 1,5 veces, el volumen de poros total del componente de soporte, tal como, por ejemplo, mediante la eliminación del disolvente por destilación, antes de de ponerlo en contacto con el componente de soporte. El volumen total de la mezcla formada en la etapa A) es, de una forma preferible, el correspondiente a un factor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,6 veces a 1,5 veces, el volumen de poros total del componente de soporte, siendo éste, de una forma más preferible, el correspondiente a un factor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,8 veces a 1,1 veces, el volumen de poros total del componente de soporte, y de una forma particularmente preferible, el correspondiente a un factor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,85 veces a 0,99 veces, el volumen de poros total del componente de soporte. Este volumen, se obtiene, de una forma preferible, de una forma directa, en la etapa A), sin reducir el volumen final de la mezcla. El uso de este volumen de mezcla, proporciona un catalizador, el cual tiene una buena fluidez de la materia en polvo, lo cual lo convierte en particularmente apropiado, para su uso en la polimerización en fase de gas. De una forma adicional, el catalizador, exhibe una lata actividad. La mezcla utilizada después de la etapa A) es, de una forma preferible, una solución o una suspensión.

Como componente de soporte, se le da una preferencia al uso de soportes finamente divididos, los cuales pueden ser cualesquiera sólidos orgánicos o inorgánicos. De una forma particular, el componente de soporte, puede ser un soporte poroso, tal como el consistente en el talco, un silicato estratificado, tal como la montmorillonita, la mica, un óxido inorgánico, o un polímero en polvo, finamente dividido (tal como, por ejemplo, un polímero o, el cual tenga un grupos funcionales polares). El soporte se trata de un soporte en estado seco, es decir que, éste, no se encuentre suspendido en un disolvente y que, el contenido residual de humedad, sea inferior a un porcentaje del 2 %, en peso, en base a los componentes de soporte húmedos, siendo, dicho contenido residual de humedad, de una forma preferible, inferior a un porcentaje del 1 %, en peso, en base a los componentes de soporte húmedos y, de una

forma particularmente preferible, inferior a un porcentaje del 0,5%, en peso, en base a los componentes de soporte húmedos.

5 Los materiales de soporte que se utilizan, tienen, de una forma preferible, un área de superficie específica, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 10 m² / g, hasta los 1000 m² / g, un volumen de poros, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,1 ml / g hasta los 5 ml / g, y un tamaño medio de partícula, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 μm hasta 500 μm. Se les concede una preferencia, a los soportes los cuales tienen un
10 área de superficie específica, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 50 m² / g, hasta los 700 m² / g, un volumen de poros, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,4 ml / g hasta los 3,5 ml / g, y un tamaño medio de partícula, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 μm hasta 350 μm. Se le concede a una preferencia particular, a los soportes los cuales tienen un área de superficie específica, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 200 m² / g, hasta los 550 m² / g, un volumen de poros, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,5 ml / g hasta los 3,0 ml / g, y un tamaño
15 medio de partícula, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 μm hasta 150 μm.

20 El soporte inorgánico, puede someterse a un tratamiento térmico, tal como, por ejemplo, el proceder a eliminar el agua adsorbida. Tal tipo de tratamiento de secado, se lleva a cabo, de una forma general, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 50 °C hasta los 1000 °C, de una forma preferible, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 100 °C hasta los 600 °C, llevándose a cabo, el secado, de una forma preferible, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 100 °C hasta los 200 °C, a un
25 presión reducida y / o una capa de gas inerte (tal como, por ejemplo nitrógeno), o el soporte inorgánico, puede calcinarse, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 200 °C hasta los 1000 °C, en caso de que sea apropiado, para producir la estructura deseada del sólido y / o para ajustar la deseada concentración de OH, sobre la superficie. El soporte, puede también tratarse químicamente, mediante la utilización de descantes de costumbre, tales como los consistentes en los alquillos de metales, siendo
30 éstos, de una forma preferible, alquil-aluminios, clorosilanos, ó SiCl₄, u otro metilaluminoxano. Los procedimientos apropiados utilizados para el tratamiento, se encuentran descritos, por ejemplo, en la patente internacional WO 00 / 31 090. El componente de soporte utilizado, contiene, de una forma preferible, un porcentaje de agua de menos de un 2,5 %, en peso, siendo dicho porcentaje de agua, de una forma particular, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0 %, en peso, a un 2 %, en peso, y de una forma particularmente preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un
35 0,5 %, en peso, en cada caso, en base al componente de soporte.

Los materiales de soporte inorgánicos, pueden también encontrarse químicamente modificados. Así, por ejemplo, el
40 tratamiento de gel de sílice, con NH₄SiF₆ o con otros agentes fluorizantes, conduce la fluoración de la superficie de gel de sílice, ó el tratamiento de geles de sílice, con silanos los cuales contienen grupos que contienen flúor, flúor, ó azufre, conduce a las correspondientes superficies de gel de sílice, correspondientemente modificadas.

Los materiales orgánicos de soporte, tales como los consistentes poliolefinas en polvo, finamente divididas (tales como, por ejemplo, el polietileno, el polipropileno ó el poliestireno), pueden también utilizarse y, del mismo modo, de
45 una forma preferible, éstas se liberan de la humedad adherente, de los residuos de disolventes, o de otras impurezas, mediante operaciones apropiadas de purificación y de secado, antes de su uso. Es también posible, así mismo, el usar soportes de polímeros funcionalizados, tales como, por ejemplo, los que se basan en poliestireno, en polietileno, en polipropileno o en polibutadieno, vía cuyos grupos funcionales, tales como, por ejemplo, los grupos amonio ó hidroxilo, por lo menos uno de los componentes del catalizador, puede encontrarse inmovilizado. Pueden
50 también utilizarse, así mismo, las mezclas de polímeros.

Los componentes de soporte apropiados, pueden encontrarse entre los óxidos inorgánicos de los elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 y 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos de óxidos preferidos, incluyen al dióxido de silicio, al óxido de aluminio y a mezclas de óxido de los elementos consistentes en el calcio, el
55 aluminio, el silicio, el magnesio o el titanio, y, así mismo, también, de las correspondientes mezclas de óxidos. Otros óxidos inorgánicos los cuales pueden utilizarse, solos o en combinación, con los soportes a base de los óxidos preferidos, anteriormente mencionados arriba son, por ejemplo, los consistentes en los MgO, CaO, AlPO₄, ZrO₂ TiO₂, B₂O₃ ó mezclas de entre éstos.

60 Otros componentes de soporte adicionalmente preferidos, son la mezcla de óxidos de metales, los cuales tienen una estructura estratificada, siendo éstos, de una forma particular, las hidrocalcitas y las hidrocalcitas calcinadas. Las hidrocalcitas calcinadas preferidas, son las mezclas de los óxidos de aluminio y de magnesio. Los óxidos de mezclas de aluminio – magnesio de este tipo, se obtienen de procedencia de la firma Condea Chemie GmbH (en la actualidad Sasol Chemie), Hamburgo, bajo el nombre comercial de Puralox Mg.

65

Otros soportes inorgánicos preferidos, son los haluros inorgánicos, tales como los consistentes en el $MgCl_2$, ó los carbonatos, tales como los consistentes en los Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, en los sulfatos, tales como los Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, y en los nitratos, tales como los KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ ó $Al(NO_3)_3$.

5 Se le da una preferencia particular, a la utilización de los geles de sílice, como el componente de soporte sólido, debido al hecho de las partículas cuyo tamaño y estructura los convierte en particularmente apropiados como soportes para la polimerización de olefinas, pueden producirse a partir de este material. De una forma particular, se ha encontrado el hecho de que, los geles de sílice secados mediante proyección pulverizada (spray), los cuales comprenden aglomerados esféricos o pequeñas partículas granulares, a saber, partículas primarias, son particularmente de utilidad. Los geles de sílice, pueden secarse y / o calcinarse, antes de su uso.

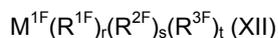
15 Los geles de sílice utilizados, se usan, de una forma general, como materias en polvo finamente divididas, las cuales tienen un diámetro medio de partícula, D_{50} , correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 5 μm hasta los 200 μm , siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 10 μm hasta los 150 μm , de una forma particularmente preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 15 μm hasta los 100 μm , y de de una forma particular, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 μm hasta los 70 μm , y de una forma usual, éste tiene un volumen de poros correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,1 cm^3 / g hasta los 10 cm^3 / g , siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,2 cm^3 / g hasta los 5 cm^3 / g , y un área de superficie específica, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 30 m^2 / g hasta los 1000 m^2 / g , siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 50 m^2 / g hasta los 800 m^2 / g , y de una forma particular, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 100 m^2 / g hasta los 600 m^2 / g .

25 Los componentes mezclados y opcionalmente activados procedentes de la etapa A), se ponen en contacto con el componente de soporte, en la etapa B). Los compuestos de metales de transición, se aplican, de una forma preferible, en una cantidad tal que, las suma de la concentración de los metales de transición de los compuestos de metales de transición, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 μmol hasta los 200 μmol , por gramo de componente de soporte, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 10 μmol hasta los 150 μmol , por gramo de componente de soporte, y de una forma particularmente preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 10 μmol hasta los 80 μmol , por gramo de componente de soporte.

30 La mezcla procedente de la etapa A), puede, por ejemplo, aplicarse mediante procedimiento de goteo, o proyectarse por pulverización (spray) sobre el componente de soporte, mientras se procede a un proceso simultáneo de agitación. La tasa de agitación, se ajusta, de una forma preferible, de tal forma que, el material de soporte, no sufra ningún daño.

El componente de soporte, puede también ponerse en contacto con el compuesto de organoaluminio o un metal de transición de la fórmula (XII), antes de proceder a ponerlo en contacto con la mezcla de la etapa A).

45 El compuesto de metal de la fórmula (XII), es



en donde,

50 M^{1F} es Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, boro, aluminio, galio, indio, talio, de una forma particular, Li, Na, K, Mg, boro, aluminio ó Zn,

55 R^{1F} es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo, el cual tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo,

R^{2F} y R^{3F} son, cada una de ellas, hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo, el cual tiene de 1 a 20 átomos de carbono en la parte del alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte del arilo, ó alcoxi con alquilo C_1-C_{10} ó con arilo C_6-C_{22} ,

60 r es un número entero de 1 a 3

y

65 s y t son números enteros de 0 a 2, correspondiendo, la suma de $r + s + t$, a la valencia de M^{1F} .

Es también posible el utilizar mezcla de varios compuestos de metales de la fórmula (XII).

De entre los compuestos de metales de la fórmula general (XII), se les da preferencia a aquéllos, en los cuales,

M^{1F} es litio, magnesio o aluminio y

R^{1F} es alquilo C_1-C_{20} .

Los compuestos de metales de la fórmula (XII), los cuales se prefieren, de una forma particular, son los consistentes en el metil-litio, el etil-litio, el n-butil-litio, el cloruro de metilmagnesio, el bromuro de metilmagnesio, el cloruro de etilmagnesio, el bromuro de etilmagnesio, el cloruro de butilmagnesio, el dimetilmagnesio, el dietilmagnesio, el dibutilmagnesio, el n-butil-n-octilmagnesio, el n-butil-n-heptilmagnesio, de una forma particular, el n-butil-n-octilmagnesio, el tri-n-hexilaluminio, el triisobutilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el trietilaluminio, el cloruro de dimetilaluminio, el fluoruro de dimetilaluminio, el dicloruro de metilaluminio, el sesquicloruro de metil-aluminio, el cloruro de dietilaluminio, el trimetilaluminio, y mezclas de entre éstos.

Cuando un compuesto de organoaluminio hidrolizado o un compuesto de metal de la fórmula (XII), para reaccionar con el componente de soporte, éste se encuentra entonces presente, de una forma preferible, en el sistema catalizador, en una cantidad tal que, el factor de relación molar de la M^{1E} de la fórmula (IX), con respecto a metal de transición de los dos compuestos de metales de transición, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 3000 : 1 hasta 0,1 : 1, siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 800 : 1 hasta 0,2 : 1 y de una forma particularmente preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 100 : 1 hasta 1 : 1.

El componente de soporte, se modifica, de una forma preferible, por mediación de un componente de organoaluminio hidrolizado, de una forma particular, un aluminóxano, antes de ponerlo en contacto con la mezcla procedente de la etapa A). Para este propósito, el componente de soporte, se pone en contacto con un compuesto de organoaluminio hidrolizado, de una forma particular, aluminóxano, antes de ponerlo en contacto con la mezcla procedente de la etapa A). Éste se lleva a cabo, de una forma usual, en solución. Se procede, a continuación, a eliminar el disolvente, de una forma completa, otra vez, con objeto de obtener el componente de soporte seco. El contenido de humedad residual del contenido del soporte, el cual se ha modificado de este modo, es el mismo que el que se ha descrito anteriormente, arriba, para el componente de soporte no modificado. Esta variante, también, incrementa adicionalmente la actividad del sistema catalizador.

A la etapa B), le sigue, de una forma preferible, la etapa C), a saber, el aislamiento del soporte poroso impregnado, cuyos poros se rellenan con la solución. Después de haber procedido a la etapa B) del proceso, de una forma opcional, puede procederse a lavar el catalizador, con disolventes apropiados, tales como los consistentes en los disolventes a base de hidrocarburos alifáticos o aromáticos.

Después de haber procedido a procesar la etapa B) del proceso, se procede, de una forma opcional a eliminar el disolvente, bien ya sea de una forma completa, o bien ya sea de una forma parcial, en la etapa C. Esto proporciona un sólido, en forma de una materia en polvo, la cual fluye libremente. El disolvente, de una forma preferible, se elimina de parcialmente, de tal forma que, el contenido residual de humedad, sea el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0 %, en peso, hasta un 80 %, en peso, en base al peso del catalizador húmedo, siendo dicho contenido, de una forma preferible, el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 1 %, en peso, hasta un 60 %, en peso, en base al peso del catalizador húmedo, y de una forma particularmente preferible, el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 10 %, en peso, hasta un 50 %, en peso, en base al peso del catalizador húmedo. El catalizador de esta forma obtenido, exhibe una capacidad de fluidez muy buena de la materia en polvo. El contenido residual de humedad, puede estimarse, de una forma sencilla, procediendo a calcular el peso del catalizador, asumiendo el hecho consistente en que, todos los materiales de partida, aparte de los disolventes, se han absorbido por parte de los soporte y, comparando este peso teórico, con el peso real o efectivo (el rendimiento productivo) del catalizador.

Esto proporciona un sistema catalizador para la polimerización de olefinas, cuyo ángulo de respuesta, según se determina en concordancia con la norma ISO 4324, es el correspondiente a un valor de no más de 48 °, y que comprende por lo menos dos diferentes compuestos de metales de transición, y por lo menos un compuesto de organoaluminio hidrolizado. Para los propósitos de la presente invención, el índice de fluidez, es la altura del cono vertido. Es importante, en primer lugar, el hecho consistente en que, el ángulo de respuesta del sistema catalizador de la invención, el cual se determina en concordancia con la norma ISO 4324, es el correspondiente a un valor de no más de 48 °. El ángulo de respuesta, es una medida apropiada de la capacidad de flujo de la materia en polvo del alquilo de metal soportado, y así, de este modo, para su idoneidad, en términos de su capacidad para poderse dosificar. El sistema catalizador de la presente invención, fluye fácilmente, desde los aparatos de dosificación, al

interior del reactor de polimerización, y así, de este modo, éste es apropiado, de una forma particular, para la polimerización en fase de gas.

Es también posible, así mismo, además, para el sistema catalizador, el proceder, en primer lugar, a su prepolimerización con α -olefinas, de una forma preferible, con 1-alquenos C_1 - C_{10} , y de una forma particular, con etileno ó con propileno, y procediendo a utilizar, a continuación, el catalizador sólido, en la polimerización actual. El factor de relación o cociente molar, del catalizador sólido utilizado en la prepolimerización, con respecto al monómero polimerizado en ésta es, de una forma usual, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 0,1 hasta 1 : 100, siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 1 hasta 1 : 200.

De una forma adicional, se procede a añadir una pequeña cantidad de una olefina, como componente modificante, tratándose ésta, de una forma preferible, de una α -olefina, tal como, por ejemplo, el vinilciclohexano, el estireno, ó el fenildimetilvinilsilano, y un antiestático o un apropiado compuesto inerte, tal como una cera o un aceite, antes o después de la producción del sistema catalizador. El factor de relación o cociente de los aditivos de los dos compuestos de metales de transición es, de una forma usual, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 1000 hasta 1000 : 1, siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 5 hasta 20 : 1.

Los sistemas catalizadores de la presente invención, son apropiados para la polimerización de olefinas y, de una forma especial, para la polimerización de α -olefinas, a saber, de hidrocarburos, los cuales tienen enlaces dobles terminales. Los monómeros los cuales son apropiados, incluyen así mismo, también, a los compuestos funcionalizados, olefínicamente insaturados, tales como los consistentes en la acroleína, los derivados de los ésteres o de las amidas de los ácidos acrílicos o metacrílicos, tales como, por ejemplo, los acrilatos, los metacrilatos, o el acrilonitrilo, o los ésteres de vinilo, tales como, por ejemplo, el acetato de vinilo. Se les da una preferencia, a los compuestos olefínicos, no polares, incluyendo a las α -olefinas sustituidas con arilo. Las α -olefinas las cuales se prefieren, de una forma particular, son los 1-alquenos C_2 - C_{12} , lineales o ramificados, de una forma particular, los 1-alquenos C_2 - C_{20} , tales como los consistentes en el eteno, el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el 1-hepteno, el 1-octeno y el 1-deceno, ó los alquenos 1- C_2 - C_{10} , tales como el 4-metil-1-penteno, los dienos conjugados o no conjugados, tales como 1,3-butadieno, el 1,5-hexadieno, ó el 1,7-octadieno, o los compuestos vinilaromáticos, tales como el estireno o el estireno sustituido. Es también posible, el proceder a polimerizar las mezclas de varia α -olefinas. Se le da una preferencia, a la polimerización de por lo menos una olefina, seleccionada de entre el grupo consistente en el eteno, el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el 1-hepteno, el 1-octeno y el 1-deceno.

Las olefinas apropiadas, incluyen así mismo, también, aquéllas en las cuales, el doble enlace, es parte de una estructura cíclica, la cual pueden tener un o más sistemas de anillo. Los ejemplos de éstas, son el ciclopenteno, el ciclohexeno, el norborneno, el tetraciclodeceno y el metilnorborneno, y los dienos tales como ellos consistentes en el 5-etiliden-2-norborneno, el norbornadieno ó el etilnorbornadieno.

Las mezclas de dos o de más olefinas, pueden así mismo, también, polimerizarse. De una forma particular, los sistemas catalizadores de la presente invención, pueden utilizarse para la polimerización ó para la copolimerización del eteno o el propeno. Como comonómeros, en la polimerización del eteno, se le da preferencia a la utilización de las α -olefinas C_3 - C_8 , ó norborneno, de una forma particular, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno y / o el 1-octeno. Se le da preferencia, a la utilización de las mezclas de monómeros, que contienen por lo menos un porcentaje del 50 % molar de eteno. Los compuestos preferidos, en la polimerización de propileno, son el eteno y / o el buteno.

La polimerización, puede llevarse a cabo de una forma conocida, tal como, por ejemplo, en masa, en suspensión, en fase de gas, o en medio supercrítico, en los reactores de costumbre, del tipo utilizado en la polimerización de olefinas. Ésta puede llevarse a cabo por lotes (en forma discontinua) o, de una forma preferible, ésta puede llevarse a cabo de una forma continua, en una etapa o en varias etapas. Son también posibles, así mismo, los procesos de polimerización a alta presión, en reactores de tubo o en autoclaves, en procesos en solución, en procesos en suspensión, el proceso de fase de gas agitada, o en procesos de lecho fluidificado de fase de gas.

Las polimerizaciones, se llevan a cabo, de una forma usual, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los - 60 °C hasta los 350 °C, y bajo unas presiones correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,5 bar hasta los 4000 bar. Los tiempo medios de permanencia son, de una forma usual, los correspondientes a unos transcurros de tiempo que van desde las 0,5 horas hasta las 3 horas. Los rangos de presión y de temperatura que corresponden a los ventajosos, para llevar la cabo los procesos de polimerización, dependen, de una forma usual, del procedimiento de polimerización que se utilice. En caso de los procedimientos de de polimerización a alta presión, los cuales, se una forma usual, se llevan a cabo a unas presiones correspondientes un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 1000 bar hasta los 4000 bar, llevándose éstas a cabo, de una forma particular, a unas presiones correspondientes un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 2000 bar hasta los 3500 bar, se aplican y ajustan, así mismo, también, de una forma general, unas altas temperaturas de de polimerización. Los rangos de temperatura, para estos procesos de polimerización a alta presión, son los correspondientes a un valor

comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 200 °C hasta los 320 °C, siendo éstos, de una forma particular, los correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 220 °C hasta los 290 °C. En el caso de los procesos de polimerización a baja presión, se ajustan unos valores de temperatura, de una forma general, los cuales corresponden a una temperatura, la cual es por lo menos de unos pocos grados por debajo de la temperatura de reblandecimiento del polímero. De una forma particular, en estos procesos (procedimientos) de polimerización, se aplican y ajustan unos rangos de temperatura, los cuales son los correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 50 °C hasta los 180 °C, siendo dicho rango, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 70 °C hasta los 120 °C. En el caso de las polimerizaciones en suspensión, la polimerización, se lleva a cabo, de una forma usual, en un medio de suspensión, siendo éste, de una forma preferible, un hidrocarburo inerte, tales como el consistente en el isobuteno, o mezclas de hidrocarburos o más, en los monómeros en sí mismos. Las temperaturas de polimerización son, de una forma general, las correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los - 20 °C hasta los 150 °C y, la presión es, de una forma general, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van 1 bar, hasta los 100 bar. El contenido de sólidos, en la suspensión es, de una forma general, el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 10 % hasta un 80 %. La polimerización, puede llevarse a cabo en lotes (proceso discontinuo), tal como, por ejemplo, en autoclaves en régimen de agitación, o bien, ésta puede llevarse a cabo de una forma continua, tal como, por ejemplo, en reactores de tubo, de una forma preferible, en reactores de bucle. Se le da una preferencia particular, al empleo del procedimiento de Phillips PF, tal y como se describe en las solicitudes de patente estadounidenses US - A 3 242 150 y US - A 3 248 179. La polimerización en fase de gas, se lleva a cabo, de una forma preferible, en un rango de temperaturas correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 30 °C hasta los 125° C.

De entre los procedimientos de polimerización anteriormente mencionados, arriba, se le da una preferencia particular, a la polimerización en fase de gas, de una forma particular, en reactores de lecho fluidificado de fase de gas. La polimerización en fase de gas, puede también llevarse a cabo, así mismo, en la forma condensada o supercondensada, en las cuales, una parte del gas de circulación, se enfría a una temperatura que se encuentra por debajo del punto de rocío, y éste se hace recircular al reactor, como una mezcla de dos fases. Es también posible, así mismo, el utilizar un reactor de multizona, en el cual, las dos zonas de polimerización, se encuentran unidas la una con la otra y, el polímero, se hace pasar, de una forma unida,, a través de estas dos zonas, durante un gran número de veces. Las dos zonas, pueden también tener, así mismo, diferentes condiciones de polimerización. Un reactor de este tipo, es el que se describe, por ejemplo, en la patente internacional WO 97 / 04 015. Los procesos de polimerización, diferentes o idénticos, pueden también encontrarse conectados en serie, para formar una cascada de polimerización, tal y como es el caso, por ejemplo, en el proceso de Hostalen. Así mismo, también, es posible un orden de distribución del reactor, en paralelo, utilizando dos o más procesos, idénticos o diferentes.

De una forma adicional, en las polimerizaciones, pueden así mismo utilizarse, también, reguladores de la masa molar, tal como por ejemplo el hidrógeno, o los aditivos de costumbre, tales como los antiestáticos.

Los complejos de metales de transición utilizados en concordancia con la presente invención, y los sistemas catalizadores, en los cuales éstos se encuentran presentes, pueden así mismo producirse, también, por mediación de combinaciones de procedimientos, o su actividad de polimerización, pueden someterse a test de ensayo, con la ayuda de estos procedimientos combinados.

El procedimiento de la presente invención, permite el preparar polímeros de olefinas. El término "polimerización", tal y como se utiliza aquí, en la descripción de la invención, abarca a ambos, la polimerización y la oligomerización, es decir que, mediante la utilización de este procedimientos, pueden producirse oligómeros y polímeros, los cuales tienen unas masas molares M_w , correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 56 g / mol hasta los 10.000 g / mol.

Los sistemas catalizadores de la presente invención, proporcionan una buena productividad muy alta en la polimerización de olefinas, éstos ofrecen ventajas en la dosificación de los sistemas catalizadores en cuestión al interior del reactor de polimerización, y conducen a significativamente menos problemas, con respecto a los residuos de catalizadores en el polímero. Los polímeros preparados mediante la utilización del sistema catalizador de la presente invención, son particularmente de utilidad para las aplicaciones, las cuales requieren a una pureza del producto. De una forma adicional, los sistemas catalizadores de la presente invención, exhiben una actividad muy buena, incluso a un factor de relación o cociente molar relativamente bajo, del aluminóxano, con respecto al compuesto de metal de transición.

Ejemplos

Se procedió a llevar a cabo los tests de ensayo que se facilitan a continuación, con objeto de caracterizar las muestras:

Determinación del área de superficie específica:

Mediante adsorción de nitrógeno, en concordancia con la norma DIN 66 131.

Determinación del volumen de poros:

5 Mediante porosimetría de mercurio, en concordancia con la norma DIN 66 133.

Determinación de los valores de D10, D50, y D90.

10 La distribución del tamaño de partícula, de las partículas, se midió en una dispersión de isopropanol, mediante dispersión de la luz láser, mediante la utilización de un medidor del tamaño de partícula, del tipo "Mastersizer X", de procedencia de la firma Malvern, Gran Bretaña. Los tamaños correspondientes a los valores de D10, D50 y D90, son los percentiles basados en volúmenes, del diámetro. El valor de D50 es, al mismo tiempo, la mediana de la distribución del tamaño de partícula.

Determinación del ángulo de reposo

15 La fluidez de la materia en polvo, se determinó mediante la utilización del procedimiento correspondiente a la norma ISO 4324. La norma ISO 4324, es un patrón estándar, el cual está previsto, realmente, para someter a test de ensayo, el ángulo de respuesta de tensioactivos en forma de materias en polvo o en forma de gránulos, pero éste puede también aplicarse, así mismo, a otras materias en polvo y materiales granulados, los cuales tienen unas propiedades comparables. La determinación del ángulo de reposo, se llevó a cabo bajo una atmósfera inerte.

20 Un menor ángulo de reposo, indica una mejor fluidez de la materia en polvo de sólido en polvo. Los ángulos de reposo, en interés de la simplicidad, se dividen en las siguientes clases de flujo de la materia en polvo:

Ángulo de reposo [°]	Clase de fluidez de la materia en polvo	Valoración
Hasta 44	1	Muy buena
44 – 46	3	Buena
46 - 48	3	Ligeramente pegajosa
48 - 50	4	Pobre
Por encima de 50	5	Muy pobre

Determinación del número de OH

30 Se procede suspender aproximadamente 30 g del sólido a ser examinado, en 250 ml de heptano y, la suspensión se enfría a una temperatura de 0 °C, mientras simultáneamente, se somete a agitación. A continuación, se procede a añadir, a una temperatura constante, 40 ml de una solución 2 M de trietilaluminio en heptano, de una forma continua, en un transcurso de tiempo de 30 minutos. El etano formado, se recolecta, y éste se determina volumétricamente. El número de OH, es la cantidad molar de etano formada / masa del soporte utilizado.

Determinación del contenido de humedad residual

40 El contenido de humedad residual, es el contenido de volátiles obtenido a raíz de una medición, bajo una atmósfera de gas inerte, mediante un analizador de humedad del tipo "Mettler LJ 16 Moisture Analyzer" de procedencia de la firma Mettler-Toledo, Greifensee, Suiza.

45 Se procedió a cocer el gel de sílice XPO – 2107 utilizado, un gel de sílice secado mediante proyección pulverizada (spray), de procedencia de la firma Grace, a una temperatura de 600 °C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Ésta tenía un volumen de poros de 1,5 ml / g, y un contenido de agua de menos un porcentaje del 1 %, en peso.

50 El dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio, se encuentra comercialmente disponible en el mercado, de procedencia de la firma Crompton.

55 El dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,4-dicloro-6-metilfenilaniil)hierro, se preparó mediante el procedimiento de Qian et al., Organometallics 2003, 22, 4312 - 4321. Aquí, en ese caso, se procedió a agitar 65,6 g de 2,6-diacetilpiridina (0,4 mol), 170 g de 2,4-dicloro-6-metilaniilina (0,483 mol), 32 g de gel de sílice del tipo 135, y 160 g de tamices moleculares (4 Å), en 1500 ml de tolueno, a una temperatura de 80° C, durante un transcurso de tiempo de 5 horas y, subsiguiente, se procedió a añadir, de una forma adicional, 32 g de gel de sílice del tipo 135 y 160 g de tamices moleculares (4Å). La mezcla, se agitó, a una temperatura de 80 °C, durante un transcurso de tiempo adicional de 8 horas y, el sólido insoluble, se separó mediante filtrado, y éste se lavó dos veces con tolueno. El sólido, se separó

mediante destilación, del filtrado resultante y, el residuo, se mezcló con 200 ml de metanol y, subsiguientemente, éste se agitó, a una temperatura de 55°C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora. Se procedió a filtrar la suspensión de este modo formada y, el sólido obtenido, se lavó con metanol y se liberó del disolvente. Esto proporcionó 95 g de 2,6-diacetilpiridinbis(2,4-dicloro-6-metilfenilnilo), en un rendimiento productivo del 47 %. La reacción con cloruro de hierro (II), se llevó a cabo de la forma que se describe por parte de Qian et al., en Organometallics 2003, 22, 4312 - 4321.

Ejemplo 1

Se procedió a agitar una mezcla de 632 mg (1,042 mmol) de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,4-dicloro-6-metilfenilnilo)hierro, 4,38 g de (8,903 mmol) de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio y 188 ml de MAO (4,75 M en tolueno, 895 mmol), a la temperatura ambiente, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y subsiguientemente, ésta se añadió a 147,9 g del material de soporte pretratado, a mismo tiempo que, simultáneamente, se procedía a agitar y, la mezcla, se agitó a la temperatura ambiente, durante un transcurso de tiempo adicional de 2 horas ((Fe + Hf) : Al = 1 : 90). El factor de relación o cociente del volumen total de la solución añadida, con respecto al volumen de poros, del soporte, era el correspondiente a un valor de 0,84. El sólido, se secó, bajo la acción de presión reducida, hasta que éste era de libre fluidez (de estructura suelta). Esto proporcionó 310,4 g de catalizador, el cual todavía contenía un porcentaje del 34 %, en peso, de disolvente (en base al peso total y calculado asumiendo una aplicación completa de todos los componentes al soporte).

Ejemplo comparativo C1

Se procedió a agitar una mezcla de 3,2 mg (56,44 mmol) de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinbis(2,4-dicloro-6-metilfenilnilo)hierro y 1,07 ml de MAO (4,75 M en tolueno, 5,07 mmol) en 10 ml adicionales de tolueno, a la temperatura ambiente, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, subsiguientemente, ésta se añadió a 8,6 g del material de soporte pretratado, mientras se procedía al proceso de mezclado, y la mezcla, se agitó, a la temperatura ambiente, durante un transcurso de tiempo adicional de 2 horas. El factor de relación o cociente del volumen total de la solución añadida, con respecto al volumen de poros del soporte, era el correspondiente a un valor de 0,85. El sólido, se secó, bajo la acción de presión reducida, hasta que éste era de libre fluidez (de estructura suelta), y el contenido residual de humedad, del disolvente, fuera la correspondiente a un porcentaje de menos del 5 %. A continuación, se procedió a añadir, al sólido de esta forma obtenido, una mezcla de 241,6 mg (491,13 mmol) de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio y 9,3 ml de MAO (4,75 M en tolueno, 44,21 mmol) en 1,7 ml adicionales de tolueno, la cual se había agitado previamente, a la temperatura ambiente, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, y la mezcla, se agitó, subsiguientemente, a la temperatura ambiente, durante un transcurso de tiempo adicional de 2 horas. El factor de relación o cociente del volumen total de la solución añadida, con respecto al volumen de poros, del soporte, era el correspondiente a un valor de 0,85. El sólido, se secó, bajo la acción de presión reducida, hasta que éste era de libre fluidez (de estructura suelta) y el contenido de humedad residual calculado, del disolvente, era el correspondiente a un porcentaje de menos de un 5 %. ((Fe + Hf) : Al = 1 : 90). Esto proporcionó 12 g de catalizador, el cual todavía contenía un porcentaje del 2,3 %, en peso, de disolvente (en base al peso total y calculado asumiendo una aplicación completa de todos los componentes al soporte).

Polimerización

Se procedió a añadir 2 ml de una solución de triisobutilaluminio en heptano (correspondiente a 75 mg triisoprenilaluminio), a una autoclave de 1 l de capacidad útil, el cual se había cargado con una carga inicial de 100 g de polietileno, y que se había convertido en inerte, por mediación de argón, y se introdujo, finalmente, la cantidad de catalizador sólido indicada en la tabla 1. La polimerización, se llevó a cabo a una presión de etileno correspondiente a un valor de 10 bar (presión total = 19 bar), y a una temperatura de 90 °C, durante un transcurso de tiempo de 60 minutos. La polimerización, se paró procediendo a purgar la autoclave y, el producto, se descargó a través de una válvula en el fondo. Los datos pertenecientes a las polimerizaciones, se encuentran recopiladas en la tabla 1. En el caso de la polimerización mediante la utilización del catalizador procedente de C1, se encontraron depósitos de polímero, en el aparato de dosificación, después de haberse parado la polimerización.

Tabla 1 : Resultados de la polimerización

Catalizador procedente del Ejemplo	Cantidad de cat. [mg]	Prod. [g / g de cat. H.]	Ángulo de reposo
1	205	650	43,3
C1	216	352	48,8

Abreviaciones en la tabla:

Prod. Productividad en g de polímero obtenidos por g de catalizador utilizado
Cat. Catalizador

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para producir un sistema catalizador, el cual comprende las siguientes etapas:
- 5 A) la provisión de una mezcla de por lo menos dos compuestos diferentes de metales de transición, de los grupos 3 a 12 de Tabla Periódica de los Elementos, o los lantánidos, los cuales contengan grupos orgánicos, por lo menos un compuesto de organoaluminio hidrolizado, seleccionado de entre el grupo consistente en los aluminoxanos y los hidroxialuminoxanos, y un disolvente y
- 10 B) la impregnación de un componente de soporte poroso, seco, con la mezcla procedente de la etapa A), siendo, el volumen total de la mezcla, de 0,6 a 1,5 veces el volumen de poros total del componente de soporte, según se determina mediante porosimetría, en concordancia con la norma DIN 66133.
- 2.- El procedimiento en concordancia con la reivindicación 1, en donde, el componente de soporte usado, es un gel de sílice o hidrocalcita calcinada.
- 15 3.- El procedimiento en concordancia con la reivindicación 1 ó 2, en donde, el compuesto de organoaluminio hidrolizado, es un aluminoxano.
- 20 4.- El procedimiento en concordancia con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, el componente de soporte, se modifica mediante un compuesto de organosilicio hidrolizado, seleccionado de entre el grupo de los aluminoxanos y los hidroxialuminoxanos, antes de ponerse en contacto con la mezcla procedente de la etapa A).
- 25 5.- Un procedimiento para preparar poliolefinas, el cual comprende las siguientes etapas:
- 30 A) la provisión de una mezcla de por lo menos dos compuestos diferentes de metales de transición, de los grupos 3 a 12 de Tabla Periódica de los Elementos, o los lantánidos, los cuales contengan grupos orgánicos, por lo menos un compuesto de organoaluminio hidrolizado, seleccionado de entre el grupo consistente en los aluminoxanos y los hidroxialuminoxanos, y un disolvente y
- 35 B) la impregnación de un componente de soporte poroso, seco, con la mezcla procedente de la etapa A), siendo, el volumen total de la mezcla, de 0,6 a 1,5 veces el volumen de poros total del componente de soporte, y polimerizando o copolimerizando olefinas, en presencia de un componente de soporte impregnado.
- 6.- El procedimiento en concordancia con la reivindicación 5, en donde, en la polimerización, se utiliza(n), como monómero(s), etileno ó una mezcla de monómeros de etileno y / ó 1-alcenos C₃-C₂₁, con un contenido de por lo menos un porcentaje de 50 mol % de etileno.