

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 883**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2003 E 03078025 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 1403294**

54 Título: **Compuestos de metalloceno estabilizados de metales de transición del grupo 4 y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

27.09.2002 IT MI20022052

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

10.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASI, FRANCESCO;
SOMMAZZI, ANNA;
BORSOTTI, GIAMPIETRO;
BALLATO, EVELINA y
SANTI, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 585 883 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuestos de metaloceno estabilizados de metales de transición del grupo 4 y procedimiento para su preparación

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos de metaloceno estabilizados de metales de transición del cuarto grupo y a un procedimiento para su preparación.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un grupo de complejos de metaloceno que incluye grupos hidrocarbilo estabilizados, usados particularmente en la formación de catalizadores para la (co)polimerización de α -olefinas.

10 Se sabe generalmente en la técnica que pueden obtenerse catalizadores con una alta actividad y selectividad en la polimerización de α -olefinas combinando ciertos oxo-derivados orgánicos de aluminio (en particular, metilaluminoxano o MAO polimérico) con un compuesto de η^5 -ciclopentadienilo (metaloceno) de un metal de transición del grupo cuatro de la tabla periódica de los elementos (en la forma aprobada por la IUPAC y publicada en "IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990", a la cual se hace referencia también en lo sucesivo). Ha habido numerosas publicaciones sobre la preparación y uso de metalocenos desde los años ochenta; 15 entre las primeras, puede hacerse referencia a la descripción de H. Sinn, W. Kaminsky, en Adv. Organomet. Chem., vol. 18 (1980), página 99, y patente de EE.UU. 4.542.199.

Más recientemente, se han desarrollado en la técnica catalizadores del tipo metaloceno, capaces de polimerizar olefinas también en ausencia de compuestos organo-oxigenados de aluminio y, en cualquier caso, que incluyen una cantidad global de metales más baja. Dichos sistemas catalizadores se obtienen normalmente por contacto y 20 reacción de un metaloceno adecuado con un activador que consiste en un ácido de Lewis fuerte o, más ventajosamente, de ciertas sales organometálicas cuyo anión tiene una carga deslocalizada y es ligeramente coordinante, habitualmente un tetraarilborano fluorado. Se describen varios sistemas catalizadores de este tipo, por ejemplo, en las publicaciones de R.R. Jordan en "Advances in Organometallic Chemistry", vol. 32 (1990), páginas 325-387, y de X. Yang et al. en "Journal of America Chemical Society", vol. 116 (1994), página 10.015, donde se citan numerosas referencias de patente en la materia, junto con una amplia visión general en el campo. 25

Se obtienen sistemas catalizadores adicionales, correlacionados de alguna manera con los precedentes, mediante la reacción de metalocenos y aluminatos de fluoroarilo, como se describe en la solicitud de patente internacional WO 98/0715, que describe el potenciamiento de la actividad catalítica. Estos catalizadores, sin embargo, son 30 relativamente complejos de preparar y son particularmente inestables al aire y la humedad, análogamente a los que contienen boro-aniones. Además, no pueden obtenerse fácilmente a partir de complejos de metaloceno no alquilados.

Uno de los inconvenientes no resueltos de los catalizadores de metaloceno que no contienen aluminoxanos es la relativa complejidad del procedimiento para su obtención, así como diversos problemas relacionados con su 35 estabilidad. Es bien sabido, de hecho, que estos catalizadores pueden obtenerse mediante la reacción directa de un alquil-metaloceno, tal como, por ejemplo, dimetil-bis-indenilcirconio, con una sal adecuada que incluye un boro-anión con una carga deslocalizada y un catión capaz de extraer un grupo alquilo unido al metaloceno y formar una molécula neutra y estable. El uso de alquilmetalocenos, sin embargo, causa serios problemas relacionados con la conservación y estabilidad de estos compuestos, y por consiguiente se conoce la posibilidad de obtener catalizadores igualmente activos partiendo también de cloruros de metaloceno pero usando un alquilaluminio para 40 formar, in situ, un alquilmetaloceno. Este último procedimiento, sin embargo, no permite una utilización completa del compuesto de metaloceno, que está parcialmente desactivado, y requiere también el uso de altas cantidades de aluminio en el co-catalizador, con un deterioro consiguiente en las propiedades dieléctricas y compatibilidad con el alimento de los productos poliméricos o hidrogenados obtenidos en presencia de dichos catalizadores.

La solicitud de patente japonesa N° 11-165075 describe ciertos complejos de metaloceno de un metal del grupo 4 45 que comprenden dos grupos estirilo u oligostirilo unidos al metal. Tales complejos se usan para la hidrogenación catalítica de olefinas.

La producción de catalizadores de metaloceno para la polimerización de olefina, por lo tanto, parece tener aún inconvenientes significativos, a pesar del notable progreso hecho con respecto a la polimerización de Ziegler-Natta 50 tradicional, y parecen haber márgenes considerables para una mejora adicional que cumpla las demandas cada vez más refinadas de la industria y el mercado.

Se han informado en la bibliografía estudios sobre la estructura y síntesis de complejos de bis-ciclopentadienil-alilo de metales del grupo 4 de la tabla periódica, en la publicación J. Organomet. Chem., vol. 14, páginas 149-156, (1968). En este estudio, se observa una significativa inestabilidad de dichos complejos de alilo con el tiempo.

Posteriormente, la solicitud de patente italiana N° MI00A02776, del solicitante, describe complejos de alil-metaloceno 55 del grupo 4, que muestran una estabilidad y reproducibilidad de rendimiento significativamente mejoradas. Los complejos de alil-metaloceno descritos en la misma, sin embargo, también necesitan una atención particular durante

su síntesis, y no tienen una versatilidad completamente satisfactoria en la formación de los catalizadores deseados.

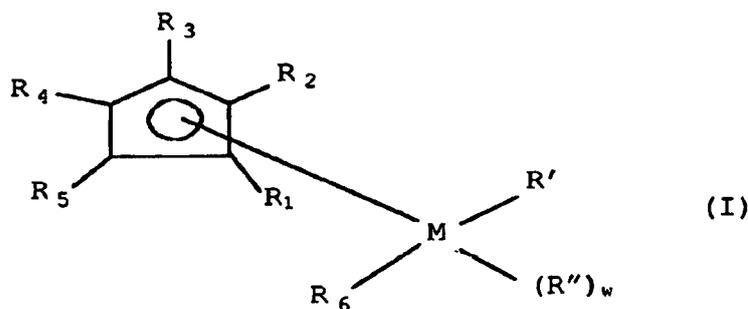
Chemical Abstracts, vol. 131, N° 3, 19 de julio de 1999, Columbus, Ohio; resumen n°: 32309, Takeuchi, Yoshikazu et al "Heat-resistant hydrogenation catalysts with good storage stability and hydrogenation of olefinically unsaturated compounds using them" desvela la hidrogenación de polibutadieno con H en tolueno en presencia de bis(ciclopentadienil)titanio bis(1-fenilhexilo) y polímero vivo de 1,3-butadieno terminado en Li para dar un polímero hidrogenado con un grado de hidrogenación de 99%.

La solicitud de patente internacional WO 95/00526 A desvela complejos de titanio o circonio activados catalíticamente para uso como catalizador de polimerización por adición.

Compendio de la invención

- 10 En el continuo intento para satisfacer las demandas anteriores con el desarrollo de procedimientos y materiales innovadores, el solicitante ha encontrado ahora un nuevo grupo de complejos de metalloceno con grupos hidrocarbilo estabilizantes en la molécula, que, sorprendentemente, permiten obtener sistemas catalizadores que son lo suficientemente estables para permitir su transporte y almacenamiento durante periodos prolongados de tiempo y que son también fáciles de preparar y adecuados para la formación de catalizadores de metalloceno, combinados
15 tanto con co-catalizadores basados en aluminóxanos como con co-catalizadores basados en compuestos iónicos ionizantes, tales como las sales de aniones de tetraarilboro mencionados anteriormente.

Un primer objeto de la presente invención por lo tanto se refiere a un complejo de metalloceno de un metal del grupo 4 de la tabla periódica, que tiene la siguiente fórmula (I):



20 en la que:

- M se selecciona de titanio, circonio y hafnio, preferiblemente de titanio y circonio, unidos de manera coordinada a un primer grupo η^5 -ciclopentadienilo;

- R' representa un grupo hidrocarbilo, insaturado,

25 - R'' representa un grupo opcional unido aniónicamente al metal M, que consiste en un radical orgánico o inorgánico, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido;

- los grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ representan independientemente cada uno, un átomo o radical unido a dicho primer grupo η^5 -ciclopentadienilo, seleccionado de hidrógeno o un sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;

- R₆ representa un grupo orgánico o inorgánico adecuado, unido aniónicamente al metal M;

30 - "w" tiene el valor de 0 o 1, según si el grupo R'' está ausente o presente en la fórmula (I);

caracterizado por que dicho grupo R' consiste en un grupo oligomérico insaturado que tiene la siguiente fórmula (II):



en la que:

35 A representa cualquier unidad monomérica que deriva de un grupo vinilaromático polimerizable por medios de polimerización aniónica, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;

D representa cualquier unidad monomérica que deriva de una diolefina conjugada polimerizable por medios de polimerización aniónica, que tiene de 4 a 20 átomos de carbono;

U representa cualquier unidad monomérica opcional genérica que deriva de un compuesto insaturado copolimerizable con cualquiera de las diolefinas D conjugadas anteriores o compuestos A vinilaromáticos;

R¹ representa un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilaromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

cada índice "x" e "y" puede ser independientemente cero o un número entero, a condición de que la suma (x+y) sea igual a o más alta que 2, preferiblemente entre 2 y 50, incluso más preferiblemente entre 2 y 25;

"z" puede ser cero o un número entero que oscila de 1 a 20;

- 5 a condición de que, cuando R₆ es un grupo η⁵-ciclopentadienilo o η⁵-ciclopentadienilo sustituido y R' es -(A_x)R¹, R'' es diferente de -(A_x)R¹.

Un procedimiento sencillo, de alto rendimiento para la preparación de dichos complejos que tiene la fórmula (I) constituye un segundo objeto de la invención.

- 10 Cualquier otro objeto adicional posible de la presente invención parecerá evidente a partir de la siguiente descripción y ejemplos.

Descripción detallada

El término "(co)polimerización de α-olefinas", como se emplea en el texto y las reivindicaciones, se refiere tanto a la homo- como a la co- polimerización de α-olefinas unas entre otras o con un compuesto etilénicamente insaturado diferente, polimerizable con α-olefinas.

- 15 El término "adecuado", como se emplea en el texto y las reivindicaciones, con referencia a grupos, radicales y sustituyentes en las fórmulas de compuestos orgánicos y organometálicos, significa que dichos grupos, radicales y sustituyentes son compatibles con las características de estabilidad de dichos compuestos en estado puro, es decir, sustancialmente inertes con respecto a la molécula entera bajo examen o cualquier parte de la misma, en base a las características de reactividad química conocidas generalmente por los expertos técnicos habituales en el campo.

- 20 El término "derivado", como se emplea en la presente memoria con referencia a unidades monoméricas, significa la consecución de dichas unidades de acuerdo con una de las reacciones de poli-adición aniónica conocidas, tanto con un mecanismo 1-2 como, cuando sea posible, 1-4. Las unidades monoméricas así obtenidas tienen esencialmente la misma estructura que el monómero del que derivan, pero con una insaturación menos, y están unidas por un enlace covalente a ambos extremos de la cadena oligomérica a la que pertenecen.

- 25 El complejo que tiene la fórmula (I), de acuerdo con la presente invención, es un complejo de metalloceno de un metal del 4º grupo de la tabla periódica, y se caracteriza por una estabilidad potenciada en disolución o en estado puro, así como por una reactividad específica durante la formación de composiciones catalizadoras adecuadas para promover procedimientos de (co)polimerización de α-olefinas y la hidrogenación de compuestos olefínicamente insaturados. Sin limitar de ninguna manera la presente invención a ninguna teoría o interpretación particular, los autores de la invención tienen la sensación de que las ventajosas y sorprendentes características de dichos complejos que tienen la fórmula (I) con respecto a los complejos de mono- o bi-metalloceno de la técnica conocida, pueden ser atribuidas específicamente a la presencia de al menos un grupo insaturado que tiene la fórmula (II), unido al metal M.

- 35 De acuerdo con la definición previa del complejo que tiene la fórmula (I), el metal M puede seleccionarse de titanio, circonio y hafnio, preferiblemente de titanio y circonio. En particular, según un cierto aspecto de la presente invención, los compuestos que tienen la fórmula (I), en los que el metal M es titanio en el estado de oxidación +3 y "w" es cero, es decir, el grupo opcional R'' está ausente, han demostrado ser más ventajosos para la formación de catalizadores de hidrogenación. Ciertos compuestos que tienen la fórmula (I), por el contrario, en los que M es Ti o Zr, más preferiblemente Zr, en el estado de oxidación +4, y "w" es 1, han demostrado ser ventajosos para la formación de algunas composiciones catalizadoras para la (co)polimerización de α-olefinas, sin excluir de ninguna manera el uso en dichos procedimientos de catalizadores obtenidos a partir de compuestos con M en el estado de oxidación +3. Se ha encontrado también que mezclas de dos o más complejos que tienen la fórmula (I) pueden ser ventajosas para usos particulares en el campo de la (co)polimerización, comprendiendo posiblemente dos o incluso tres metales M diferentes, con el mismo o diferente estado de oxidación, tal como, por ejemplo, Ti(III) y Hf(IV) o Zr(IV) y Hf(IV), que están no obstante incluidos en el alcance de la presente invención.

- 45 De acuerdo con el sentido más amplio de la presente invención, el grupo R', representado esquemáticamente con la fórmula (II) anterior, es un grupo insaturado que consiste en varias unidades monoméricas del tipo A y/o D, y posiblemente tipo U, especificados anteriormente, sin ninguna limitación de fórmula o secuencia de cadena. En este sentido, dicha fórmula (II) debe interpretarse en el significado más general de la fórmula empírica de dicho grupo oligomérico, sin limitación en la secuencia de dichas unidades monoméricas o grupo de unidades monoméricas. Además, como dichos grupos oligoméricos que tienen la fórmula (II) pueden obtenerse mediante polimerización aniónica bajo condiciones controladas, dicha fórmula (II) debe interpretarse necesariamente, según la práctica común, como representativa de una mezcla de compuestos que derivan de un procedimiento de polimerización y que tienen por consiguiente un número variante de unidades, distribuidas alrededor de un valor medio que representa el grado de polimerización medio. Las insaturaciones pueden ser del tipo olefina, en las unidades monoméricas D que derivan de un dieno, o del tipo aromático, en las unidades A que derivan de un compuesto

vinilaromático.

- Los grupos oligoméricos que tienen la fórmula (II), de acuerdo con la presente invención, pueden consistir en un único bloque de dos o más unidades D en una secuencia, que resultan de una única diolefina conjugada, posiblemente polimerizada parcialmente con un mecanismo 1-4 y parcialmente con un mecanismo 1-2, según lo que se conoce de la técnica de polimerización aniónica, o de un único bloque de dos o más unidades A en una secuencia, que resultan de un único compuesto vinilaromático.
- Los grupos oligoméricos que consisten en al menos dos unidades monoméricas A o al menos dos unidades monoméricas D, diferentes unas de otras, que derivan de dos o más diolefinas conjugadas o dos o más compuestos vinilaromáticos, están incluidos también en la fórmula (II).
- Los grupos oligoméricos que consisten en al menos una unidad monomérica D que resulta de una diolefina conjugada, al menos una unidad monomérica A que resulta de un compuesto vinilaromático y posiblemente al menos una unidad U co-polimerizable, están incluidos también en la fórmula (II). Dichos grupos oligoméricos pueden tener una distribución estadística de las diferentes unidades monoméricas, o pueden consistir en bloques más o menos homogéneos de unidades A o D o U, unidas unas a otras.
- Según un aspecto particular de la presente invención, dicha fórmula (II) representa un oligómero de bloques, preferiblemente, di-bloques, en la que un primer bloque puede ser distinguido, constituido de unidades D en solitario, unidas unas a otras, estando unido dicho primer bloque, a su vez, a un segundo bloque constituido esencialmente de unidades A en solitario. Mediante procedimientos particulares, conocidos en la técnica de co-polimerización aniónica para obtener elastómeros, es posible también obtener estructuras de tres bloques, uno de unidades A en solitario, uno de unidades D en solitario y consistiendo el tercero en unidades A y D en secuencia estadística (llamada "estrechada" según la técnica conocida). La secuencia con la que los bloques están unidos unos a otros y al metal M y al grupo R¹, respectivamente, en los extremos de cadena, puede ser seleccionada fácilmente por un experto habitual, en base a las técnicas de polimerización disponibles, como puede verse en adelante. El bloque D está unido preferiblemente al metal M.
- Las diolefinas típicas polimerizables por medio de polimerización aniónica para formar unidades monoméricas del tipo D son 1,3-diolefinas con 4 a 20, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, o ciertas cicloolefinas, tales como, por ejemplo, 1,3-ciclohexadieno.
- Los compuestos vinilaromáticos típicos polimerizables mediante polimerización aniónica para formar unidades monoméricas del tipo A son compuestos en los que un grupo de naturaleza aromática (también heteroaromática) está unido en posición α a un grupo vinilo, es decir, un grupo olefina primaria, por ejemplo estireno, 4-terc-butilestireno, α -metilestireno, o-metilestireno, p-metilestireno, vinilnaftaleno, 2-vinilfurano y 2-vinilpiridina. Los compuestos vinilaromáticos preferidos son compuestos de hidrocarbilo que tienen de 8 a 15 átomos de carbono, preferiblemente estireno.
- Los ésteres acrílicos y metacrílicos, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de t-butilo, acrilato de metil-2-etilo, acrilato de metil-2-fenilo son, por ejemplo, compuestos típicos polimerizables con los previos para formar unidades monoméricas del tipo U.
- Grupos R¹ particularmente preferidos son aquellos en los que la suma de los índices (x + y + z) es entre 2 y 15. Según un aspecto particular, "z" es igual a cero y (x + y) es entre 2 y 15. Según otro aspecto particular, "x" y "z" son ambos iguales a cero y dicho grupo R¹ consiste en un oligómero de un dieno conjugado D con un grado de polimerización medio que oscila de 2 a 15.
- El grupo R¹ en la fórmula (II) representa preferiblemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilaromático que tiene de 2 a 10, más preferiblemente de 3 a 6, átomos de carbono, y deriva del residuo orgánico del iniciador de polimerización en el procedimiento de preparación de dicho grupo oligomérico que tiene la fórmula (II). Ejemplos típicos, no limitantes, del grupo R¹ son terc-butilo, n-butilo, isopropilo, n-hexilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, toluilo.
- El grupo R² en la fórmula (I) puede tener cualquiera de los significados generales o específicos atribuidos normalmente a él en la bibliografía técnica del campo, con referencia a un sustituyente no ciclopentadienilo del metal M en un complejo de metaloceno. Puede ser por lo tanto inorgánico u orgánico, de naturaleza más o menos aniónica, según la electronegatividad relativa de sus átomos. Un segundo extremo de este grupo puede estar unido también al grupo R₄ en la fórmula (I), para formar una estructura cíclica global que incluye el metal M, como, por ejemplo, en el caso de un grupo tetrametileno divalente $-(CH_2)_4-$, o el grupo 1,4-tetrametileno-dióxido $-O-(CH_2)_4-O-$.
- Ejemplos no limitantes de grupos de sustituyentes que pueden ser representados, en este caso, por R² son: hidrógeno, halógeno tal como cloro o bromo, un grupo alquilo o alquilarilo C₁-C₂₀, un grupo alilo C₃-C₂₀, un grupo alquilsililo C₃-C₂₀, un grupo cicloalquilo C₅-C₂₀, un grupo arilo o arilalquilo C₆-C₂₀, un grupo alcóxido o tioalcóxido C₁-C₂₀, un grupo carboxilato o carbamato C₂-C₂₀, un grupo dialquilamida C₂-C₂₀ y un grupo alquilsililamida C₄-C₂₀. Son ejemplos típicos hidruro, haluro, especialmente cloruro o bromuro, un grupo alquilo lineal o ramificado tal como

metilo, etilo, isopropilo, isoamilo, octilo, decilo, bencilo, un grupo alquilsililo tal como, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo o tributilsililo, un grupo cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, un grupo arilo tal como fenilo o toluilo, un grupo alcoxilo o tioalcoxilo tal como metoxilo, etoxilo, iso- o sec-butoxilo, etilsulfuro, un grupo carboxilato tal como acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, pivalato, estearato, benzoato o, de nuevo, un grupo dialquiamida tal como dietilamida, dibutilamida, o alquilsililamida tal como bis(trimetilsilil)amida o etiltrimetilsililamida. Entre los anteriores, se prefieren hidrógeno y grupos alquilo orgánico, alquilamida y alquilsililo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Según un aspecto particularmente preferido de la presente invención, ambos grupos R' y R'' son, independientemente, grupos oligoméricos que tienen la fórmula (II). Los complejos de metaloceno de este tipo muestran una estabilidad particularmente alta, pero también mantienen excelentes actividades cuando se usan como componentes catalizadores. Los dos grupos R' y R'' pueden representar dos grupos diferentes que tienen la fórmula (II) unidos al mismo metal M, o, incluso más preferiblemente, pueden tener sustancialmente la misma fórmula, ya que han sido obtenidos mediante el mismo procedimiento de polimerización aniónica, a condición de que, cuando R₆ es un grupo η⁵-ciclopentadienilo o η⁵-ciclopentadienilo sustituido y R' es -(A_x)R¹, R'' es diferente de -(A_x)R¹. Cuando sea necesario, dichos complejos también pueden incluir los dos grupos R' y R'' teniendo el mismo grupo R¹ terminal en común, para formar una estructura cíclica con el metal M. Pueden obtenerse complejos de este tipo partiendo de un grupo dianiónico vivo, como se especifica en más detalle en lo sucesivo.

Cada uno de dichos átomos o radicales R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, unidos a un primer grupo η⁵-ciclopentadienilo en el complejo que tiene la fórmula (I), puede ser independientemente hidrógeno, halógeno o cualquier grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10, átomos de carbono, sustituidos, cuando sea necesario, con heteroátomos adecuados tales como, por ejemplo, Si, Ge, O, F, Cl o Br. Ejemplos típicos, no limitantes, de estos radicales son: hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilbutilo, octilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, 2,4,6-trimetilciclohexilo, octilciclohexilo, fenilo, metilfenilo, etilfenilo, bifenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, octilfenilo, bencilo, 4-metilbencilo, bifenilmetilo, trifluorometilo, perfluoroetilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo, diclorofenilo, clorofluorofenilo, triclorometilo, 2-metoxietilo, 2-trifluoro-metoxietilo, 4-metoxifenilo y 4-etoxifenilo, trimetilsililo, trietilsililo.

Además, análogamente a lo que se sabe ya en la bibliografía técnica en relación a otros complejos de ciclopentadienilo de los metales del grupo 4 de la tabla periódica, dos o incluso más de dichos radicales que tienen estructuras adecuadas, pueden estar unidos a otros para dar una estructura cíclica, o incluso policíclica, saturada, insaturada o aromática, que tiene al menos un enlace común "condensado" (según el término usado normalmente) con dicho anillo de ciclopentadienilo. De acuerdo con la presente invención, los grupos indenilo y fluorenilo, posiblemente sustituidos adicionalmente, y los correspondientes grupos obtenidos por hidrogenación de sus anillos aromáticos, son ejemplos no limitantes de dichas estructuras cíclicas condensadas.

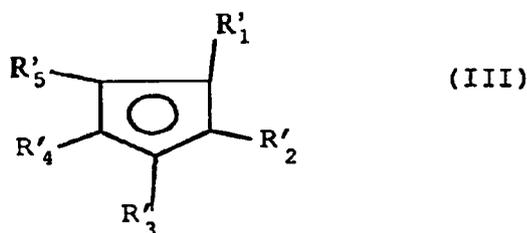
Además, según la presente invención, cualquier radical o grupo condensado unido a dicho primer grupo η⁵-ciclopentadienilo puede, a su vez, unirse covalentemente a dicho grupo R₄ para formar una estructura cíclica, llamada "de puente", según la nomenclatura usada corrientemente en el campo, que incluye también dicho metal M en el ciclo.

Ejemplos típicos, no limitantes, de dicho primer grupo ciclopentadienilo en la fórmula (I) son: ciclopentadienilo, 1,2,3-trimetilciclopentadienilo, 1,2,4-trimetilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, 1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenilo, 1,2,3-trimetilindenilo, octahidrofluorenilo, los grupos benzocicloalquilpentadienilo descritos en la solicitud de patente italiana N° MI00A000680.

Dicho grupo R₆ que tiene la fórmula (I), según la presente invención, representa, en su forma más general, cualquier grupo orgánico o inorgánico unido al metal M, de naturaleza más o menos aniónica, según la electronegatividad relativa de sus átomos, análogamente a la definición habitual de un ligando genérico del metal en un complejo de metaloceno. R₆ puede tener, por ejemplo, cualquiera de los significados mencionados previamente para el grupo R''. Puede ser hidrógeno, un halógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, amida o carboxi, que tiene de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 20, átomos de carbono. Un segundo extremo de cadena de R₆ puede unirse también al grupo R'', o preferiblemente a dicho primer grupo ciclopentadienilo en la fórmula (I), para formar una estructura cíclica global que incluye el metal M, como, por ejemplo, en el caso de un grupo tetrametileno -(CH₂)₄- divalente, o el grupo 1,4-tetrametilenodioxido -O-(CH₂)₄-O-, grupos 1,2-etilenbis-η⁵-ciclopentadienilo.

Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes que pueden ser representados, en este caso, por R₆ son, hidruro, haluro tal como cloruro o bromuro, un grupo alquilo o alquilarilo C₁-C₂₀, un grupo alilo C₃-C₂₀, un grupo alquilsililo C₃-C₂₀, un grupo cicloalquilo C₅-C₂₀, un grupo arilo o arilalquilo C₆-C₂₀, un grupo alcóxido o tioalcóxido C₁-C₂₀, un grupo carboxilato o carbamato C₂-C₂₀, un grupo dialquilamida C₂-C₂₀ y un grupo alquilsililamida C₄-C₂₀. Los ejemplos típicos son: hidruro, metilo, cloruro, etilo, butilo, isopropilo, isoamilo, octilo, decilo, bencilo, trimetilsililo, trietilsililo o tributilsililo, ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, fenilo o toluilo, metoxilo, etoxilo, iso- o sec-butoxilo, etilsulfuro, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, pivalato, estearato, benzoato, dietilamida, dibutilamida, bis(trimetilsilil)amida o etiltrimetilsililamida. Entre los productos mencionados anteriormente, se prefieren hidrógeno y los grupos alquilo, alquilamida y alquilsililo orgánicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, son preferidos.

Según un aspecto preferido, particular, de la presente invención, dicho R_6 incluye un segundo grupo ciclopentadienilo, η^5 -coordinado al metal M, y puede unirse opcionalmente también, por medio de un enlace covalente, a cualquier átomo no monovalente de dicho primer grupo ciclopentadienilo, preferiblemente en sustitución del grupo R_1 , para formar, como se mencionó anteriormente, una estructura cíclica unida por puente que incluye el mismo metal M. En particular, dicho grupo R_6 puede tener la siguiente fórmula (III):



en la que cada uno de los diferentes grupos $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5$ se selecciona independientemente de cualquiera de los diferentes significados mencionados previamente con referencia a los grupos R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 de dicho primer grupo ciclopentadienilo. Cuando dicho grupo que tiene la fórmula (III) está unido a dicho primer grupo ciclopentadienilo para formar una estructura cíclica llamada "unida por puente", dichos grupos R_1 y R'_1 forman preferiblemente entre sí un grupo divalente que tiene 1 a 20, preferiblemente 2 a 15 átomos de carbono y posiblemente que contiene también átomos seleccionados de silicio, germanio y halógenos, particularmente flúor. Los ejemplos típicos, no limitantes, de dichos grupos divalentes son metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,4-but-2-enileno, dimetilsilileno, dietilsilileno, 1,2-tetrametildisilileno, 1,2-xilileno, 1,3-xilileno, 1,2-fenilenmetileno, dimetilgermileno, 1,3-ciclohexileno.

Ejemplos no limitantes de los grupos $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5$ son hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilbutilo, octilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, 2,4,6-trimetilciclohexilo, octilciclohexilo, fenilo, metilfenilo, etilfenilo, bifenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, octilfenilo, bencilo, 4-metilbencilo, bifenilmetilo, trifluorometilo, perfluoroetilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo, diclorofenilo, clorofluorofenilo, triclorometilo, 2-metoxietilo, 2-trifluorometoxietilo, 4-metoxifenilo y 4-etoxifenilo, trimetilsililo, trietilsililo.

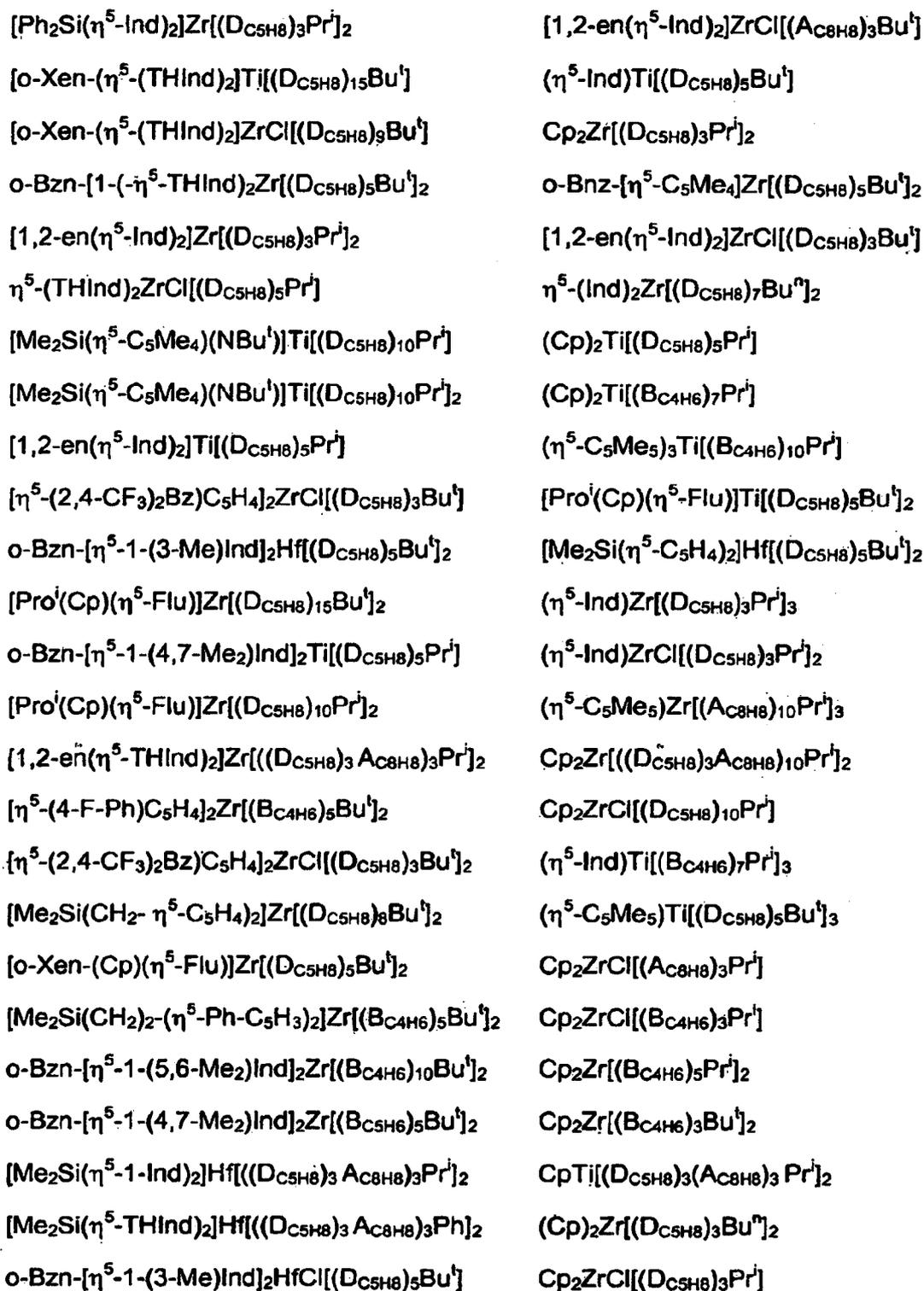
Según otro aspecto de la presente invención, R_6 representa un grupo orgánico unido al metal M por medio de un átomo seleccionado de N, P, O o S, por ejemplo, cualquier grupo amido que tiene la fórmula R_7R_8N- , grupo fosfido que tiene la fórmula R_7R_8P- , grupo oxi que tiene la fórmula R_7O- , tio de fórmula R_7S- , en la que dichos grupos R_7 y R_8 pueden tener cualquiera de los significados especificados anteriormente para cualquiera de los grupos $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5$. Entre estos, los grupos en los que R_7 es un grupo divalente, que tiene preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, unidos por puente también con dicho grupo ciclopentadienilo en la fórmula (I), en sustitución de R_1 , han demostrado ser de particular interés.

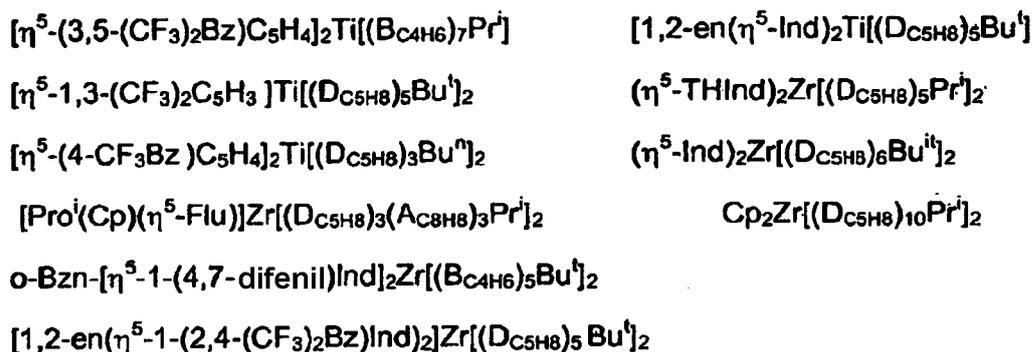
Los complejos que tienen la fórmula (I) en la que dichos primer y segundo grupo ciclopentadienilo son los mismos, son particularmente preferidos, según la presente invención, debido a la simplicidad de su preparación. Entre estos, se ha encontrado que complejos de bis(tetrahidroindenilo), opcionalmente sustituidos con alquilo en el anillo de ciclopentadienilo, o unidos unos a otros por medio de un grupo "unido por puente" divalente, según la descripción anterior, son incluso más ventajosos, para los fines de la presente invención.

Según un aspecto particular adicional de la presente invención, dicho grupo R_6 puede representar otro grupo oligomérico que tiene la fórmula (II), para formar un complejo de metaloceno que comprende dicho primer grupo ciclopentadienilo y dos o tres grupos oligoméricos que tienen la fórmula (II), respectivamente, dependiendo de si el metal M tiene el estado de oxidación (III) o (IV).

Los ejemplos no limitantes de complejos que tienen la fórmula (I), de acuerdo con la presente invención, se enumeran a continuación:

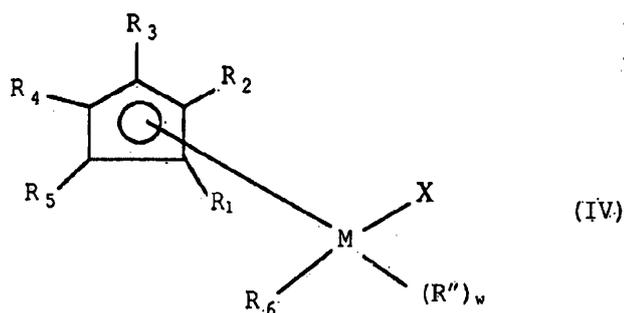






Leyenda: Cp = η^5 -ciclopentadienilo; Prⁱ = isopropilo; D_{C₅H₈} = unidad monomérica que deriva de isopreno; A_{C₈H₈} = unidad monomérica que deriva de estireno; B_{C₄H₆} = unidad monomérica que deriva de butadieno; Buⁿ = butilo normal; Bu^t = terc-butilo; Me = metilo; Et = etilo; Bz = bencilo; Proⁱ = 2,2-isopropilideno; Ph = fenilo; Ind = indenilo; THInd = 4,5,6,7-tetrahidroindenilo; Flu = fluorenilo; 1,2-en = 1,2-etilideno; Ph₂Si = bifenilsilileno; Me₂Si = dimetilsilileno; o-Xen = orto-xilileno; o-Bzn = orto-bencilideno.

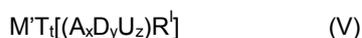
- 5 Cualquier mezcla o composición que comprenda al menos uno de dichos complejos que tienen la fórmula (I), en particular cualquier mezcla de dos o más de dichos complejos que tienen la fórmula (I), está incluida también en el alcance de la presente invención.
- 10 Los compuestos polinucleares de metaloceno que consisten en dos o más compuestos de metaloceno, cada uno de los cuales tiene una estructura correspondiente a un compuesto incluido en la fórmula (I) anterior, unidos unos a otros mediante uno o más enlaces covalentes entre dos o más grupos unidos a cada metal, no están excluidos del alcance de la presente invención, ya que son equivalentes obvios de la misma.
- 15 Los complejos que tienen la fórmula (I) que comprenden uno o más compuestos coordinantes neutros, llamados normalmente bases de Lewis, no representados intencionadamente en la fórmula (I), únicamente por simplificación descriptiva, no están tampoco excluidos del alcance de la presente invención. Dichas bases de Lewis, como es bien sabido, pueden formar aductos estables, que pueden ser aislados en forma pura, o una esfera de coordinación en disolución, con complejos que muestran una deficiencia coordinativa, tales como los de acuerdo con la presente invención.
- 20 Según otro aspecto de la presente invención, los complejos mencionados anteriormente que tienen la fórmula (I) también pueden ser soportados sobre sólidos adecuados, tales como, por ejemplo, ciertos materiales activos tales como cloruro de magnesio, en polimerización de tipo Ziegler-Natta, o materiales inertes, que incluyen preferiblemente óxidos de Si y/o Al tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o silico-aluminatos, a fin de producir componentes sólidos para catalizadores, más convenientes que los catalizadores solubles correspondientes en ciertos procedimientos industriales, ya que permiten, por ejemplo, separar fácilmente el catalizador, por filtración, del producto de reacción. Para soportar dichos complejos, los expertos técnicos en el campo pueden consultar cualquiera de las técnicas conocidas, que incluyen normalmente el contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre dicho complejo que tiene la fórmula (I) y el vehículo, activado posiblemente por calentamiento a temperaturas más altas que 200 °C o por contacto con otros componentes, tales como compuestos organometálicos tales como alquilo de aluminio, compuestos coordinantes tales como alcoholes, aminas, fosfinas y otras base de Lewis.
- 25 Complejos y sistemas catalizadores basados en los mismos, que han sido soportados sobre un componente sólido mediante la funcionalización de este último y la formación de un enlace covalente entre el componente sólido y un complejo de metaloceno incluido en la fórmula (I) previa, también están incluidos en el alcance de la presente invención.
- 30 Los complejos según la presente invención pueden prepararse según métodos y procedimientos típicos de la química organometálica. En particular, pueden prepararse por medio de un procedimiento que incluye la reacción de un compuesto organometálico oligomérico adecuado con un precursor de metaloceno adecuado, según el procedimiento de una reacción de sustitución nucleófila, como se describe, por ejemplo, en la publicación "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press Ltd., vol. 3, páginas 331-426, 560-599 (1982).
- 35 Un segundo objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de un complejo de metaloceno que tiene la fórmula (I) anterior, que comprende el contacto y reacción, en proporciones adecuadas, de un precursor de metaloceno que tiene la siguiente fórmula (IV):



en la que: los diferentes símbolos M, R', R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, y "w" pueden tener cualquiera de los significados generales preferidos o específicos mencionados para los correspondientes símbolos en la fórmula (I), y

X representa un grupo aniónico adecuado que deriva de una reacción de sustitución nucleófila sobre el metal M;

- 5 con un compuesto organometálico que tiene la siguiente fórmula (V):



en la que: los diferentes símbolos A, D, U, R', "x", "y", y "z" pueden tener cualquiera de los significados generales preferidos o específicos mencionados para los correspondientes símbolos en la fórmula (II), y

M' es un metal seleccionado de metales de los grupos 1 o 2 de la tabla periódica de los elementos,

- 10 T es cualquier anión orgánico o inorgánico adecuado, u otro grupo que tiene la fórmula (A_xD_yU_z)R^l,

"t" tiene el valor de 0 cuando M' es un metal del grupo 1, y el valor de 1 cuando M' es un metal del grupo 2 de la tabla periódica,

hasta que se obtiene el compuesto que tiene la fórmula (I).

- 15 Dicho procedimiento se lleva a cabo adecuadamente, de acuerdo con la presente invención, bajo condiciones relativamente suaves, típicas de reacciones organometálicas, preferiblemente en presencia de un disolvente inerte adecuado y a temperaturas que oscilan de -60 a +100 °C, más preferiblemente de -20 a +40 °C. La reacción es normalmente muy rápida y se completa preferiblemente en tiempos que oscilan de 5 minutos a 2 horas, en relación a los otros parámetros de reacción. Los disolventes adecuados para el fin son generalmente sustancias que no reaccionan con los reactivos usados, y son líquidos a la temperatura de reacción. Disolvente hidrocarbonados tales como ciclohexano, hexano, heptano, tolueno, etilbenceno son disolventes típicos de este tipo.

- 25 El precursor que tiene la fórmula (IV) y el compuesto organometálico que tiene la fórmula (V) son puestos en contacto uno con otro con relaciones atómicas M'/M generalmente alrededor del valor estequiométrico de la reacción, es decir, por ejemplo, 1/1, 2/1 o 3/1 dependiendo de si se va a obtener un complejo que comprende 1, 2, o 3 grupos oligoméricos insaturados que tienen la fórmula (I), respectivamente. Este valor también puede ser un número decimal entre 1 y 3, si se requiere al final un producto que consiste en una mezcla de complejos con un número diferente de sustituyentes oligoméricos. Por ejemplo, si se desea una mezcla equimolecular de dos complejos de bis(indenil)circonio, con uno o dos sustituyentes oligoméricos, respectivamente, se hace reaccionar el precursor bis(indenil)ZrCl₂, por ejemplo, con la sal oligomérica, por ejemplo Li(isopreno)₆Bu^l, con una relación molar sal/complejo de 1,5, para obtener una mezcla de complejos que puede ser representada esquemáticamente por la
- 30 fórmula empírica bis(indenil)Zr[(isopreno)₆]_{1,5}Cl_{1,5}.

En el caso de las relaciones 2/1 y 3/1, la estructura del precursor se selecciona más adecuadamente para que 2 o 3 grupos salientes estén disponibles respectivamente sobre el metal M. Un ligero exceso, hasta 15% en moles, de compuesto organometálico (V), puede favorecer la terminación de la reacción deseada.

- 35 Las condiciones de contacto de dichos dos reactivos no son particularmente críticas, y pueden ser elegidas por expertos en el campo en base las notas técnicas usadas en química organometálica para efectuar reacciones de sustitución sobre complejos. Preferiblemente, se añade lentamente una disolución del compuesto que tiene la fórmula (V), bajo agitación vigorosa, a una disolución o suspensión del precursor que tiene la fórmula (IV). En general, es siempre preferible operar de una manera tal que se evite la formación de excesos locales de uno de los dos reactivos.

- 40 De acuerdo con lo anterior, dicho precursor que tiene la fórmula (IV) consiste en un compuesto de metalloceno en el que al menos un grupo X es un grupo saliente en presencia de un compuesto organometálico con fuertes características aniónicas y una alta naturaleza nucleófila, tal como el compuesto que tiene la fórmula (V), que pertenece al grupo de metaloalquilos. X es generalmente un grupo capaz de formar un anión con una baja propiedad

nucleófila. Puede ser típicamente un haluro, tal como cloruro o bromuro, un grupo alquilsililo C_3-C_{20} , un grupo alcóxido o tioalcóxido C_1-C_{20} , un grupo carboxilato o carbamato C_2-C_{20} , un grupo dialquilamida C_2-C_{20} y un grupo alquilsililamida C_4-C_{20} . Son ejemplo típicos cloruro o bromuro, trimetilsililo, trietilsililo, o tributilsililo, metoxilo, etoxilo, iso- o sec-butoxilo, etilsulfuro, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, pivalato, estearato, benzoato, dietilamida, dibutilamida, bis(trimetilsilil)amida o etiltrimetilsililamida. Entre los productos anteriores, se prefiere el grupo cloruro.

Los otros grupos y sustituyentes del precursor que tiene la fórmula (IV) son seleccionados correspondientemente por expertos técnicos en el campo en base a la estructura del complejo de metaloceno que tiene la fórmula (I) que se va a obtener. Si se va a obtener un complejo de metaloceno, con dos o tres grupos oligoméricos insaturados que tiene la fórmula (II), los mismos el uno y el otro, el precursor que tiene la fórmula (IV) puede seleccionarse convenientemente de los complejos en los que los grupos R_6 y R'' consisten también en uno de los grupos salientes anteriores, como se define para el grupo X. En este caso, R_6 y R'' son ambos preferiblemente cloruro.

Según otra versión del presente procedimiento, es posible también preparar complejos que tienen la fórmula (I) con 2 o 3, preferiblemente 2, grupos oligoméricos insaturados que tienen una estructura diferente. Para este fin, el procedimiento se lleva a cabo en dos o incluso tres etapas diferentes, haciendo reaccionar, en cualquier etapa, un compuesto organometálico diferente que tiene la fórmula (V).

En algunos casos, cuando M es titanio, se ha observado que el compuesto organometálico (V) puede tener un efecto reductor (mediante β -eliminación) sobre el precursor que tiene la fórmula (IV), especialmente si se usa en exceso con respecto al valor estequiométrico, permitiendo obtener un complejo de Ti(III), partiendo también de un precursor que contiene titanio (IV) y operando a temperaturas relativamente altas, normalmente más altas que 10°C . El complejo de Ti(III) en sí ha sido obtenido partiendo del precursor correspondiente que contiene Ti(III). A temperaturas más bajas que 10°C , por el contrario, y, más generalmente, con precursores de metaloceno de titanio más estabilizados, tales como, por ejemplo, los que contienen dos grupos indenilo o pentametilciclopentadienilo, es posible obtener complejos de titanio (IV) que tienen la fórmula (I) con dos grupos oligoméricos. Para una ilustración del diferente comportamiento del titanio en función de la temperatura de reacción, se deben consultar los siguientes ejemplos 8 y 9.

El precursor de metaloceno que tiene la fórmula (IV) puede prepararse normalmente por medio de uno de los procedimientos adecuados conocidos en la técnica, para la síntesis de complejos de metaloceno de metales del grupo 4. Estos procedimientos y sus numerosas variaciones se describen ampliamente en la bibliografía, disponible fácilmente para los expertos técnicos en el campo, por ejemplo en el "Comprehensive Organometallic Chemistry" mencionado anteriormente. Muchos precursores de metaloceno de Ti y Zr, en los que X y R'' en la fórmula (IV) representan cloruro o metilo, son productos disponibles en el mercado.

El compuesto organometálico que tiene la fórmula (V) consiste en un hidrocarbilo de metal insaturado en el que dicho grupo aniónico $[(A_xD_yU_z)R']$ corresponde a dicho grupo oligomérico que tiene la fórmula (II). El metal M' puede ser un metal alcalino, tal como litio, sodio, potasio, o alcalinotérreo tal como magnesio o calcio. Se prefieren litio o sodio. Si M' pertenece al grupo 2, es preferiblemente magnesio y el complejo que tiene la fórmula (V) comprende un segundo contraión T que consiste preferiblemente en un anión inorgánico, especialmente un hidruro o un haluro, por ejemplo cloruro o bromuro, o puede ser un segundo grupo hidrocarbilo oligomérico $[(A_xD_yU_z)R']$.

El compuesto organometálico que tiene la fórmula (V) se usa generalmente, en la práctica, en la forma de una disolución en un disolvente hidrocarbonado, como se obtiene del procedimiento de síntesis, sin aislarlo como compuesto puro. Se prepara preferiblemente por medio de una de las técnicas de polimerización aniónica viva conocidas. Algunas de las muy numerosas publicaciones sobre esta materia se enumeran a continuación, para fines ilustrativos:

H.I. Hsieh, R.P. Quirk, Anionic Polymerization, Dekker Ed. (1996)

M. Morton, Anionic Polymerization: Principles and Practice, Academic Press, 1983

J. Mulvaney et alii, Advances in Polymer Science, 3 106 (1961)

W. Gebert et alii, Die Makromolekulare Chemie, 144, 97 (1971)

M. Morton et alii, J. Polym. Sci.: Part C, 1, 311 (1963)

M. Morton et alii, J. Polym. Sci.: Part A, 1, 1735 (1963)

F.M. Brower et alii, J. Polym. Sci.: Part A, 1, 1749 (1963)

A. Guyot et alii, J. Macromol. Sci.-Chem. A4(1) 107 (1970)

Según una técnica preferida, la cantidad deseada de monómero polimerizable se añade progresivamente, bajo agitación, a una disolución de un iniciador adecuado. La reacción procede con el llamado mecanismo de

5 polimerización aniónica viva típico, ya que el extremo de cadena aniónico de la cadena polimérica permanece activo durante el tiempo de reacción y permite incorporar cantidades adicionales de monómero, incluso diferente del monómero inicial, si este se añade a la mezcla de reacción. Pueden formarse así oligómeros constituidos por diferentes bloques monoméricos, o con una distribución estadística o que consiste en bloques separados por secciones de cadenas con una distribución estadística (estrechada). Al final, contrariamente a lo que está normalmente en uso en la preparación de oligómeros y polímeros con esta técnica, la cadena de polímero vivo, que forma dicho compuesto organometálico que tiene la fórmula (V), no está bloqueada, pero se hace reaccionar como tal con el precursor de metaloceno que tiene la fórmula (IV).

10 Dicha preparación se lleva a cabo normalmente según la técnica conocida, a temperaturas entre -80 y +80 °C, preferiblemente -30 y +20 °C, en disolventes hidrocarbonados, que contienen posiblemente pequeñas cantidades de compuestos polares apróticos, tales como tetrahidrofurano, para obtener distribuciones particulares de las unidades monoméricas en la cadena.

15 Los compuestos que tienen la fórmula $M^i T_i R^i$ son iniciadores de polimerización aniónica adecuados, en los que el significado de M^i , T_i , " i " y R^i se especifica anteriormente. Son ejemplos de grupos de estos compuestos alquilos de litio, arilos de litio, alquilos de sodio, alquilhaluros de magnesio (compuestos de Grignard). En algunos casos, aún incluidos en la presente invención, el grupo R^i puede ser un grupo dianiónico unido a dos átomos del metal M^i . El uso de estos grupos dianiónicos como iniciadores permite obtener grupos oligoméricos divalentes, que, como ya se mencionó, están unidos al metal M en el complejo que tiene la fórmula (I), formando una estructura cíclica que incluye el mismo metal o, si se hace reaccionar en presencia de una concentración más alta del precursor de metaloceno, puede formar complejos binucleares. Según una técnica conocida, el iniciador también puede obtenerse mediante la reacción de un monómero insaturado adecuado, por ejemplo estireno o isopreno, con un metal alcalino, tal como sodio o potasio. También en este caso se forman iniciadores dianiónicos.

25 Se usan preferiblemente como iniciadores compuestos orgánicos de litio, tales como, por ejemplo, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, n-pentil-litio, bencil-litio, 1,4-dilitio-n-butano, 1,5-dilitio-pentano, 1,2-dilitio-bifeniletano.

30 Según otra técnica, dicho compuesto organometálico que tiene la fórmula (V) puede prepararse también mediante la metalación de un oligómero insaturado preparado convenientemente por medio de cualquiera de las técnicas de polimerización o co-polimerización adecuadas de dienos conjugados, compuestos vinilaromáticos y posiblemente otros monómeros co-polimerizables mencionados anteriormente. Dichas técnicas pueden ser del tipo radicalico, del tipo catalítico, por ejemplo por medio de los bien conocidos catalizadores de Ziegler-Natta, incluyendo catalizadores de metaloceno, o del tipo aniónico. Los oligómeros (a veces, también con una cadena relativamente larga) así obtenidos se hacen reaccionar con un agente metalante adecuado, tal como, por ejemplo, un metal alcalino o un compuesto de alquilo de un metal del grupo 1 o 2 de la tabla periódica, para obtener el compuesto organometálico deseado que tiene la fórmula (V).

35 Los complejos que tienen la fórmula (I), de acuerdo con la presente invención, son sorprendentemente estables durante un periodo de tiempo largo, también a temperaturas ambiente o superiores. Esto soluciona problemas evidentes relacionados con la conservación durante periodos de tiempo largos, que, por otra parte, crean un serio inconveniente en el uso de los otros complejos de metaloceno, particularmente complejos de alquilos de metaloceno, conocidos en la técnica.

40 Los complejos anteriores que tienen la fórmula (I) han demostrado ser también particularmente ventajosos en la formación de composiciones con una excelente actividad catalítica en la polimerización de olefinas. En particular, permiten preparar composiciones catalizadoras por medio de reacción con los activadores ionizantes conocidos en la técnica, sin la adición de alquilos de aluminio, como co-activadores organometálicos, reduciendo drásticamente así la cantidad de residuos metálicos presentes en el polímero de olefina obtenido al final del procedimiento.

45 Se han encontrado otros usos de los complejos de fórmula (I) en la reacción de hidrogenación de compuestos olefinicamente insaturados.

50 Una ventaja adicional de dichos complejos que tienen la fórmula (I) consiste en la posibilidad de regular la longitud de cadena de los grupos oligoméricos que tienen la fórmula (II) al valor deseado, según el procedimiento mencionado anteriormente de la técnica de polimerización aniónica. Es posible por lo tanto obtener complejos que tienen la fórmula (I) con solubilidad óptima en ciertos disolventes, tales como hidrocarburos, especialmente hidrocarburos alifáticos, debido a la presencia de un grupo oligomérico con una cadena relativamente larga que tiene características lipófilas.

La presente invención se describe adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

55 Las técnicas analíticas y procedimientos de caracterización enumerados e ilustrados brevemente a continuación se usan en los siguientes ejemplos.

La caracterización por medio de espectroscopía $^1\text{H-RMN}$ se lleva a cabo en un espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear Bruker® MSL-300.

5 Las Figuras 1, 2, 3 y 4 adjuntadas a la presente memoria muestran los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de algunos de los complejos obtenidos de acuerdo con los ejemplos posteriores, para caracterización adicional. Cada figura muestra también las señales más significativas del espectro.

La caracterización de los productos y compuestos intermedios orgánicos por medio de cromatografía de gases/espectrografía de masas (GC-Masa) se efectuó usando un instrumento Finnigan® TSQ 700.

10 La medida de los pesos moleculares de los polímeros de olefina y oligómeros de dieno se efectuó por medio de Cromatografía de Permeación en Gel (CPG). Los análisis de las muestras se llevaron a cabo en 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con Santonox®) a 135 °C con un cromatógrafo WATERS® 150-CV, usando un refractómetro diferencial Waters como detector. La separación cromatográfica se obtuvo usando un juego de columnas $\mu\text{-Styragel HT}$ (Waters), tres de las cuales con un tamaño de poro de 10^3 , 10^4 , 10^5 Å, respectivamente, y dos con un tamaño de poro de 10^6 Å, con un caudal de eluyente de 1 ml/min. Los datos fueron adquiridos y procesados por medio del programa informático Maxima 820 versión 3.30 (Millipore®); el cálculo del peso molecular 15 medio numérico (Mn) y el peso molecular medio ponderal (Mw) se efectuó por medio de calibración universal, usando patrones de calibración de poliestireno con pesos moleculares dentro del intervalo de 6.500.000 - 2.000.

20 La caracterización de los productos oligoméricos que tienen la fórmula (II) en las disoluciones preparadas para la oligomerización aniónica viva se efectuó tomando una alícuota que es inactivada con MeOH y HCl a 37% y extraída con CH_2Cl_2 . El extracto orgánico se lava con agua hasta que se alcanza un pH neutro, se anhidrifica sobre Na_2SO_4 , se filtra y se evapora el disolvente; se obtiene un aceite que se analiza por medio de las técnicas CPG y $^1\text{H-RMN}$ mencionadas anteriormente. La caracterización por RMN se basa en técnicas conocidas, por ejemplo según lo que se describe en las publicaciones: J.A. Frankland et alii, *Spectrochimica Acta*; vol 47A Nr 11, páginas 1511-24 (1991); H. Sato et alii, *J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry*, vol 17, páginas 3551-58 (1979); T. Suzuki et alii, *JACS*, vol 11(4), 639 (1978); H. Tanaka et alii, *Polymer*, vol 17, 113 (1976).

25 La caracterización por EPR se llevó a cabo con un espectrómetro Bruker WSP300E. Las disoluciones de las muestras en tolueno se analizaron como tales, por transferencia simple al tubo contenedor de muestras, a temperatura ambiente.

Durante las preparaciones enumeradas en los ejemplos, se usaron los siguientes reactivos:

- metil-litio (LiMe) 1,6 M en éter dietílico (ALDRICH);
- 30 n-butil-litio (LiBu) 2,5 M en hexano (ALDRICH);
- t-butil-litio (LiBU^t) 1,5 M en pentano (ALDRICH);
- triisobutilaluminio (TIBAL) (CROMPTON);
- tricloruro de (pentametil- η^2 -ciclopentadienil)titanio(IV) [Cp^*TiCl_3] (CROMPTON);
- dicloruro de 1,2-etilen-bis(indenil)irconio [$\text{et}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2$] (CROMPTON);
- 35 dicloruro de bispentadieniltitanio [Cp_2TiCl_2] (CROMPTON);
- metilaluminoxano (MAO) (10% (peso Al)/volumen en tolueno) (CROMPTON);
- isopreno (grado polimerización) (ALDRICH), destilado sobre NaH en atmósfera de argón;
- estireno (grado polimerización) (ALDRICH), destilado a baja presión sobre CaH_2 .

40 Los reactivos y/o disolventes usados que no aparecen en la lista anterior son los adoptados habitualmente en la práctica de laboratorio y en una escala industrial, y por lo tanto pueden encontrarse fácilmente en el mercado especializado. Al realizar las operaciones descritas en los ejemplos, se observaron los procedimientos y precauciones de la práctica estándar, particularmente para las reacciones efectuadas con compuestos organometálicos en una atmósfera inerte y con disolventes anhidros.

Ejemplo preparativo

45 En una serie de ensayos para establecer la reproducibilidad de la preparación de oligómeros por medio de polimerización viva, se observó una excelente concordancia entre el valor teórico del grado de polimerización (moles de monómero/moles de iniciador cargado) y el valor experimental medido por medio de las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente. En una preparación típica de un oligómero que tiene un grado de polimerización medio de 6,3, se cargan 17 ml de una disolución 1,5 M de butil-litio (4,76 mmoles) en pentano, bajo 50 agitación, en un tubo de ensayo que contiene 10 ml de hexano anhidro. Se añaden gota a gota a la disolución 1,95 g

(28,56 mmoles) de isopreno recién destilado sobre NaH (Isopreno/Li = 6), se enfrían con un baño de agua/hielo. Cuando la adición de isopreno ha terminado, la mezcla se calienta hasta la temperatura ambiente, bajo agitación. La reacción de oligomerización se completa rápidamente durante el calentamiento. Se retira una alícuota de la disolución y se analiza como se especificó anteriormente. Se encontraron unidades monoméricas tanto 1-4 como 1-2, que derivan de polimerización con adición, según la distribución típica de la polimerización aniónica. Se encontró una excelente concordancia (desviación media menor que 10%) entre el valor teórico del grado de polimerización (moles de monómero/moles de t-butil-litio) y el valor medido.

Ejemplo 1

Operando de acuerdo con el ejemplo preparativo anterior, se cargan 3,17 ml de una disolución 1,5 M de t-butil-litio (4,76 mmoles) en pentano, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 10 ml de hexano anhidro. Se añaden lentamente a la disolución 1,95 g (28,56 mmoles) de isopreno (relación isopreno/Li = 6), se enfrían con un baño de agua/hielo. Una vez que la adición de isopreno ha terminado, se calienta la mezcla hasta la temperatura ambiente, bajo agitación. Se obtiene una disolución de poliisoprenil-litio con un grado de polimerización medio de 6. Se añade lentamente a la disolución una suspensión de 0,9 g (2,14 mmoles) de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ en 50 ml de tolueno. La mezcla se deja bajo agitación durante 5 horas. La disolución se filtra en un septo poroso G4. Después se retira el disolvente por evaporación a vacío, obteniendo 2,3 g de un sólido de color naranja, ceroso, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{poliisoprenilo})_2$ con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 6 (rendimiento 84%), llamado "complejo Zr(16)₂".

Análisis elemental para $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_6\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (peso molecular 1.279,2)

Teórico: Zr = 7,13%

Encontrado: Zr = 7,10%

El espectro de ¹H-RMN del complejo así obtenido, medido en una disolución de tolueno sometida a deuteración, se muestra en la FIGURA 1.

Ejemplo 2

Se reproduce el procedimiento del ejemplo 1 previo, operando con los mismos reactivos y en las mismas proporciones, pero usando 1,8 g (4,28 mmoles) de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ suspendido en aproximadamente 70 ml de tolueno, en lugar de 0,9 g usados previamente, para obtener, al final, un complejo que contiene esencialmente sólo un grupo oligomérico insaturado. La disolución se deja bajo agitación durante 5 horas y después se filtra en un septo poroso G4. Después se retira el disolvente por evaporación a vacío, obteniendo aproximadamente 3 g de un sólido de color naranja, ceroso, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{poliisoprenilo})\text{Cl}$ con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 6 (rendimiento 84%), llamado "complejo Zr16".

Análisis elemental para $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}(\text{C}_5\text{H}_8)_6\text{C}_4\text{H}_9$ (peso molecular 848,8)

Teórico: Zr = 10,75%, Cl = 4,18%

Encontrado: Zr = 10,3%, Cl = 4,22%

El espectro de ¹H-RMN del complejo así obtenido, medido en una disolución de tolueno sometida a deuteración, se muestra en la FIGURA 2.

Ejemplo 3

Operando con el mismo procedimiento de acuerdo con el Ejemplo Preparativo anterior, se cargan 1,76 ml (3 mmoles) de una disolución 1,7 M en pentano de t-butil-litio, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 2,1 ml de ciclohexano anhidro y 0,6 ml (6 mmoles) de isopreno (relación isopreno/Li = 2). La disolución se deja bajo agitación durante aproximadamente 2,5 horas y se añade lentamente a la disolución una suspensión de 0,567 g (1,35 mmoles) de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ en aproximadamente 25 ml de tolueno. La mezcla, que se vuelve de color naranja inmediatamente, se deja bajo agitación durante 5 horas. Se filtra en un septo poroso (G4) en una atmósfera inerte; el filtrado se evapora a vacío, obteniendo aproximadamente 0,83 g de un sólido de color naranja, ceroso, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{poliisoprenil})_2$ con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 2 (rendimiento 84%), llamado "complejo Zr(12)₂".

Análisis elemental para $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (peso molecular 734)

Teórico: Zr = 12,4%

Encontrado: Zr = 12,4%

El espectro de ¹H-RMN del complejo así obtenido, medido en una disolución de tolueno sometida a deuteración, se

muestra en la FIGURA 3.

Ejemplo 4

Operando con el mismo procedimiento de acuerdo con el Ejemplo Preparativo anterior, se cargan 5,1 ml (8 mmoles) de una disolución 1,57 M en pentano de t-butil-litio, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 13,6 ml de ciclohexano anhidro y 4 ml (40 mmoles) de isopreno (relación isopreno/Li = 5). La disolución se deja bajo agitación durante aproximadamente 3 horas. Se añade lentamente a la disolución una suspensión de 1,677 g (4 mmoles) de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (Li-R/Zr = 2) en tolueno (aproximadamente 50 ml). La mezcla, que se vuelve de color naranja inmediatamente, se deja bajo agitación durante 5 horas. Se filtra en un septo poroso (G4) en una atmósfera inerte; el filtrado se evapora a vacío, obteniendo aproximadamente 3,9 g de un sólido de color naranja, ceroso, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{poliisoprenilo})_2$ con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 5 (rendimiento 85%), llamado "complejo Zr(15)₂".

Análisis elemental para $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (peso molecular 1.143)

Teórico: Zr = 7,98%

Encontrado: Zr = 8,0%

15 Ejemplo 5

Operando con el mismo procedimiento de acuerdo con el Ejemplo Preparativo anterior, se cargan 2,55 ml (4 mmoles) de una disolución 1,57 M en pentano de t-butil-litio, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 13,6 ml de ciclohexano anhidro y 4 ml (40 mmoles) de isopreno (relación isopreno/Li = 5). La disolución se deja bajo agitación durante aproximadamente 3 horas. Se añade lentamente a la disolución una suspensión de 0,84 g (2 mmoles) de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (Li-R/Zr = 2) en tolueno (aproximadamente 30 ml). La mezcla, que se vuelve de color naranja inmediatamente, se deja bajo agitación durante 5 horas. Se filtra en un septo poroso (G4) en una atmósfera inerte; el filtrado se evapora a vacío, obteniendo aproximadamente 3,13 g de un sólido de color naranja, ceroso, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{poliisoprenilo})_2$ con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 10 (rendimiento 86%), llamado "complejo Zr(110)₂".

25 Análisis elemental para $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_{10}\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (peso molecular 1.824)

Teórico: Zr = 5,00%

Encontrado: Zr = 4,93%

Ejemplo 6

Operando con el mismo procedimiento de acuerdo con el Ejemplo Preparativo anterior, se cargan 5,1 ml (8 mmoles) de una disolución 1,57 M en pentano de t-butil-litio, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 13,6 ml de ciclohexano anhidro y 4 ml (40 mmoles) de isopreno recién destilado sobre NaH (isopreno/Li = 5). La disolución se deja bajo agitación durante aproximadamente 3 horas. Se añade lentamente a la disolución una suspensión de 2,18 g (4 mmoles) de dicloruro de o-benciliden-bis-(η^5 -1-indenil)irconio [fórmula $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, obtenido de acuerdo con el procedimiento de síntesis descrito en el ejemplo 1 de la patente italiana n° 1298616 (concedida al solicitante)] en aproximadamente 50 ml de tolueno. La mezcla se deja bajo agitación durante 5 horas y después se filtra en un septo poroso (G4) en una atmósfera inerte; el filtrado se evapora a vacío, obteniendo aproximadamente 4,27 g de un sólido de color naranja, ceroso, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo o-benciliden-bis-(η^5 -1-indenil)Zr(poliisoprenilo)₂ con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 5 (rendimiento 84%), llamado "complejo ZrBz(15)₂".

40 Análisis elemental para $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (peso molecular 1.205)

Teórico: Zr = 7,57%

Encontrado: Zr = 7,38%

Ejemplo 7

Se cargan 1,65 ml (2,8 mmoles) de una disolución 1,7 M en pentano de t-butil-litio, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 2 ml de ciclohexano anhidro. Se añaden gota a gota a la disolución 0,38 g (5,6 mmoles) de isopreno, bajo agitación. Una disolución, obtenida disolviendo 0,6 g (2,8 mmoles) de cloruro de bis(ciclopentadienil)titanio(III) [fórmula Cp_2TiCl (Cp = C_5H_5); preparada a partir de Cp_2TiCl_2 según el procedimiento descrito en la publicación "Inorganic Synthesis", vol. 21, página 84] en 40 ml de tolueno, se añade lentamente a la disolución. La mezcla se deja bajo agitación durante 2 horas y el color cambia de rojo a púrpura. La disolución se filtra en un septo poroso G4 y el disolvente se retira por evaporación a vacío; se obtiene 1 g de un sólido de color púrpura, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo bis-(η^5 -ciclopentadienil)Ti(poliisoprenilo) con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 2, llamado "complejo

TiI2".

Análisis elemental para $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ (peso molecular 371)

Teórico: Ti = 12,9%

Encontrado: Ti = 12,8%

5 Ejemplo 8

Se cargan 3,2 ml de una disolución 1,5 M en pentano de t-butil-litio (4,8 mmoles), bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 3,4 ml de ciclohexano anhidro. Se añaden gota a gota a la disolución 0,655 g (9,6 mmoles) de isopreno, bajo agitación. Se añade lentamente a la disolución una disolución de 0,55 g (2,2 mmoles) de Cp_2TiCl_2 en 25 ml de tolueno. La mezcla se deja bajo agitación durante una noche, a temperatura ambiente. El color cambia de rojo a púrpura. La disolución se filtra en un septo poroso G4 y el disolvente se retira por evaporación a vacío, obteniendo 0,8 g de un sólido de color púrpura, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo bis-(η^5 -ciclopentadienil)Ti(poliisoprenilo) con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 2, esencialmente análogo al complejo TiI2 obtenido de acuerdo con el ejemplo 7 previo. A partir de medidas de EPR, se encontró que todo el titanio está en el estado de oxidación (III). Los autores de la invención creen que durante la reacción de preparación, el titanio es reducido del estado de oxidación (IV) al estado (III) mediante β -eliminación, análogamente a lo que se conoce generalmente con respecto a los complejos de dialquilo de titanio ciclopentadienilo.

Análisis elemental para $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ (peso molecular 371)

Teórico: Ti = 12,89%

20 Encontrado: Ti = 12,79%

Ejemplo 9

Se cargan 3,2 ml (4,8 mmoles) de una disolución 1,5 M en pentano de t-butil-litio, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 3,4 ml de ciclohexano anhidro. Se añaden gota a gota a la disolución 0,655 g (9,6 mmoles) de isopreno, bajo agitación. Se añade lentamente a la disolución una disolución de 0,55 g (2,2 mmoles) de Cp_2TiCl_2 en 25 ml de tolueno, se enfría hasta aproximadamente 0 °C con un baño de agua/hielo y se protege de la luz con un papel de aluminio. La mezcla se deja bajo agitación durante una noche. El color cambia de rojo a marrón oscuro. La disolución se filtra en un septo poroso G4 y el disolvente se retira por evaporación a vacío; se obtienen 0,9 g de un sólido de color marrón, que, tras su caracterización por medio de EPR y ^1H RMN, demostró consistir esencialmente en un complejo bis-(η^5 -ciclopentadienil)Ti(IV)(poliisoprenilo)₂ con aproximadamente 5% del complejo correspondiente de Ti(III), en el que el grupo poliisoprenilo tiene un grado de polimerización medio de isopreno igual a 2.

Efectuando la reacción a una baja temperatura y con fotoprotección, la reacción de η -eliminación fue inhibida, obteniendo prevalentemente así el complejo de Ti(IV) deseado.

Análisis elemental: Ti = 8,7%

35 Análisis EPR: Ti(III) = 5%

El espectro de ^1H -RMN del complejo así obtenido, medido en una disolución de tolueno sometida a deutерación, se muestra en la FIGURA 4.

Ejemplo 10

Se cargan 3,35 ml (5,7 mmoles) de una disolución 1,5 M en pentano de t-butil-litio, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 4 ml de ciclohexano anhidro. Se añaden gota a gota a la disolución 0,78 g (11,4 mmoles) de isopreno, bajo agitación. Se añade lentamente a la disolución una disolución de 0,55 g (1,9 moles) de tricloruro de (pentametil- η^5 -ciclopentadienil)titanio(IV) [fórmula Cp^*TiCl_3 , ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$)] en 15 ml de tolueno. La mezcla se deja bajo agitación durante una noche. La disolución se filtra en un septo poroso G4 y el disolvente se retira por evaporación a vacío; se obtienen 1,3 g de un sólido de color marrón, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo tris-(Cp^*)Ti(poliisoprenilo)₃ con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 2, llamado "complejo Ti(I2)₃".

Análisis elemental para $\text{Cp}^*\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]_3$ (peso molecular = 763)

Teórico: Ti = 6,27%

Encontrado: Ti = 6%

Ejemplo 11

Se cargan 1,65 ml (2,8 mmoles) de una disolución 1,7 M en pentano de t-butil-litio, bajo agitación, en un tubo de ensayo que contiene 2 ml de ciclohexano anhidro. Se añaden gota a gota a la disolución 0,95 g (14 mmoles) de isopreno, bajo agitación. Se añade lentamente a la disolución una suspensión obtenida dispersando 0,6 g (2,8 mmoles) de Cp_2TiCl (preparada como se describe en el ejemplo 7 previo) en 40 ml de tolueno. La mezcla se deja bajo agitación durante dos horas. La disolución se filtra en un septo poroso G4 y el disolvente se retira por evaporación a vacío; se obtienen 1,55 g de un sólido ceroso, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{poliisoprenilo})$ con un grado de polimerización medio de isopreno igual a 5, llamado "complejo Ti(I5)".

10 Análisis elemental para $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]$ (peso molecular - 575,78)

Teórico: Ti = 8,32%

Encontrado: Ti = 8,3%

Ejemplo 12

2 ml de butadieno (aproximadamente 24 mmoles), secado por un paso a través de una columna llenada con tamices moleculares, se condensan en un tubo de vidrio con cola mantenido a -20°C . Después se añaden 8,5 ml de ciclohexano al butadieno. Se cargan 3 ml (4,8 mmoles) de una disolución 1,57 M de t-butil-litio en pentano, bajo agitación, a un reactor a temperatura ambiente. La mezcla se deja bajo agitación durante aproximadamente dos horas. Se añade lentamente a la disolución una suspensión (obtenida como se muestra anteriormente) de 1,025 g (4,8 mmoles) de $(\text{Cp})_2\text{TiCl}$ en 25 ml de tolueno. La mezcla se deja bajo agitación durante 5 horas y después se filtra en un septo poroso (G4), en una atmósfera inerte; el filtrado se evapora a vacío y se obtienen aproximadamente 2 g de un sólido ceroso, que, tras su caracterización, demostró consistir esencialmente en un complejo $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{polibutadienilo})$, con un grado medio de polimerización de butadieno igual a 5, llamado "complejo Ti(B5)".

Análisis elemental para $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[(\text{C}_4\text{H}_6)_5\text{C}_4\text{H}_9]$ (peso molecular = 505,74)

Teórico: Ti = 9,47%

25 Encontrado: Ti = 9,53%

Ejemplo 13: polimerización de etileno

Todas las operaciones preparativas para llevar a cabo los ensayos de polimerización se efectúan en recipientes sometidos a vacío, interrumpidos por tres inundaciones con nitrógeno durante al menos dos horas, y en una atmósfera de nitrógeno; el disolvente de reacción (tolueno o heptano) fue destilado en sodio metal y conservado en tamices moleculares; todos los otros disolventes se usaron como tales.

Se cargan 500 ml de tolueno anhidro y 0,75 mmoles de TIBAL, como depurador de impurezas, bajo un flujo de nitrógeno, en un autoclave de acero que tiene un volumen de 1 l, se lavan con una disolución de triisobutilaluminio en tolueno y se secan a una alta temperatura, a vacío. La mezcla entera se termorregula a 50°C y, en este punto, se cargan 10 ml de una disolución en tolueno que contiene $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles de "complejo $\text{Zr}(\text{I}2)_2$ ", preparado según el ejemplo 3 previo, y $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles (2,3 mg) de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$, bajo un flujo de nitrógeno, en el autoclave. Después de introducir el sistema catalizador, se presuriza el autoclave a 80 kPa (rel.) con etileno, manteniendo la presión constante durante 30 minutos. Al final, el autoclave se despresuriza y la polimerización se bloquea con metanol. El polímero se recupera por precipitación en dos litros de metanol con ácido clorhídrico, filtración y secado a vacío a 40°C durante aproximadamente 8 horas. Se obtienen 50 g de polietileno, con un peso molecular medio numérico (Mn) de 95.000 y un peso molecular medio ponderal (Mw) de 200.000, con una dispersión media $\text{MWD} = \text{Mw}/\text{Mn}$ de 2,1.

Ejemplo 14: polimerización de etileno

Se cargan 98,5 ml de tolueno que contienen 1 mmol/l de TIBAL como depurador de impurezas en un reactor de vidrio de 250 ml, equipado con un agitador magnético y reglado por termostato a 50°C . Se añaden 10 ml de una disolución en tolueno, bajo un flujo de nitrógeno, que contiene $1,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles de "complejo $\text{Zr}(\text{I}2)_2$ " y $1,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles (0,71 mg) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (PFF), preparado como se describe en el ejemplo 8 de la solicitud de patente europea N° 1.013.675 mencionada.

El reactor se presuriza a 50 kPa (rel.) con etileno y la mezcla es mantenida bajo agitación durante 60 minutos a 50°C , alimentando continuamente etileno para mantener la presión constante en el valor inicial. Al final, el reactor se despresuriza y se introducen 5 ml de metanol para completar la polimerización y desactivar el catalizador. El polímero se recupera por precipitación en 400 ml de metanol acidificado con ácido clorhídrico, filtración y secado a vacío a 40°C durante aproximadamente 8 horas. Se obtienen 15 g de polietileno, con $\text{Mw} = 186.000$, $\text{Mn} = 77.000$ y $\text{MWD} = 2,4$.

Ejemplo 15: copolimerización de etileno/1-hexeno

Se prepara por separado una disolución del catalizador de polimerización según la presente invención, disolviendo 61 mg (0,048 mmoles) del "complejo TiI2", preparado según el ejemplo 7 previo, en 53 ml de tolueno anhidro, y añadiendo 0,048 mmoles (44 mg) de $B(C_6F_5)_4CPf_3$ a esta mezcla, a temperatura ambiente, de tal modo que la relación atómica B/Zr es igual a aproximadamente 1. La disolución de catalizador así preparada se deja madurar, dejándola bajo agitación durante 10 minutos a temperatura ambiente, antes de introducirla en la mezcla de polimerización.

900 ml de tolueno (destilado previamente sobre sodio metal), 60 ml de 1-hexeno (destilado previamente sobre hidruro de calcio CaH_2) y 1,5 mmoles de TIBAL como depurador de impurezas, se cargan en un autoclave de vidrio de 2 litros BUCHI, equipado con un agitador de hélice y camisa termostática, mantenido a vacío durante al menos 2 horas, interrumpido por tres inundaciones con nitrógeno. El autoclave se presuriza con etileno a 0,2 MPa y se calienta hasta una temperatura de 40 °C.

Se despresuriza el autoclave y se cargan 1,1 ml de la disolución de catalizador, preparada como anteriormente, bajo un flujo de etileno. Se presuriza de nuevo el autoclave hasta 101,32 kPa (2 atm) con etileno y se lleva a cabo la polimerización durante 30 minutos, regulando con termostato la temperatura a 40 °C y alimentando continuamente etileno para mantener la presión constante durante el ensayo. Al final, la reacción es interrumpida añadiendo 5 ml de metanol acidificado con ácido clorhídrico, se despresuriza el autoclave y el polímero se recupera por precipitación con 3 litros de metanol acidificado y lavado posterior con acetona. Se obtienen 10 g de un copolímero de etileno/1-hexeno (LLDPE) después de secar, que tiene las siguientes características:

peso molecular medio numérico (MN) 123.000, y peso molecular medio ponderal (Mw) 330.000

distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn): 2,7

unidades monoméricas que derivan de 1-hexeno (1-hexeno insertado): 8%

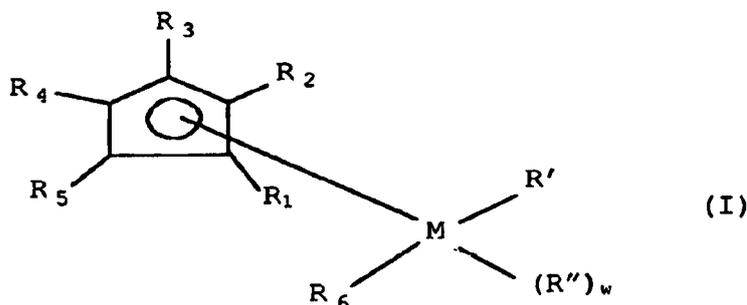
producto de reactividad de monómeros ($r_1 \cdot r_2$): 0,64.

Ejemplo 16: Polimerización de etileno con un catalizador preparado 6 meses antes y conservado en un refrigerador.

Se cargan 500 ml de tolueno anhidro y 0,75 mmoles de TIBAL como depurador de impurezas, bajo un flujo de nitrógeno, en un autoclave de acero de 1 litro, lavado con una disolución de triisobutilaluminio en tolueno y secado a una alta temperatura y a vacío. El líquido se regula por termostato a una temperatura de 50°C y se cargan 10 ml de una disolución en tolueno, que contiene $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles de "complejo $Zr(I_2)_2$ " envejecido, preparado según el ejemplo 3 previo y conservado en un refrigerador a +5 °C durante seis meses, bajo un flujo de nitrógeno, después se añaden $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles (2,3 mg) de $B(C_6F_5)_4CPh_3$ y se presuriza el autoclave a 80 kPa (rel.) con etileno, manteniéndose la presión constante durante los siguientes 30 minutos mediante la alimentación continua de etileno. Al final, se despresuriza el autoclave y se detiene la reacción con metanol. El polímero se recupera por precipitación, vertiendo la mezcla de polimerización en 2 litros de metanol acidificado con ácido clorhídrico y manteniendo agitación vigorosa. Después de filtración y secado a vacío a 40 °C durante aproximadamente 8 horas, se obtienen 48 g de polietileno, que tiene Mn = 95.300, Mw = 195.000 y MWD = 2,05.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de metalloceno de un metal del grupo 4 de la tabla periódica que tiene la siguiente fórmula (I):



en la que:

- 5 - M es un metal seleccionado de titanio, circonio y hafnio, unido coordinadamente a un primer grupo η^5 -ciclopentadienilo;
- R' representa un grupo hidrocarbilo insaturado;
- R'' representa un grupo opcional unido aniónicamente al metal M, que consiste en un radical orgánico o inorgánico, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido;
- 10 - los grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ representan, independientemente cada uno, un átomo o radical unido a dicho primer grupo η^5 -ciclopentadienilo, y se selecciona de hidrógeno o un sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;
- R₆ representa un grupo orgánico o inorgánico adecuado, unido aniónicamente al metal M;
- "w" tiene el valor de 0 o 1, dependiendo de si el grupo R'' está ausente o presente en la fórmula (I);
- 15 caracterizado por que dicho grupo R' consiste en un grupo oligomérico insaturado que tiene la siguiente fórmula (II):



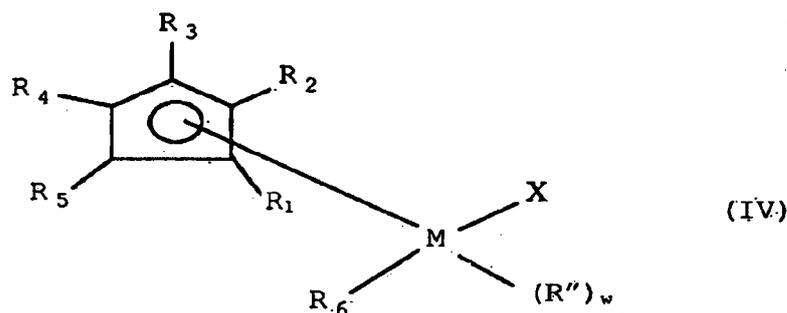
en la que:

- A representa cualquier unidad monomérica que deriva de un grupo vinilaromático polimerizable por medio de polimerización aniónica, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;
- 20 - D representa cualquier unidad monomérica que deriva de una diolefina conjugada polimerizable por medio de polimerización aniónica, que tiene de 4 a 20 átomos de carbono;
- U representa cualquier unidad monomérica opcional genérica que deriva de un compuesto insaturado copolimerizable con cualquiera de las diolefinas conjugadas D o compuestos vinilaromáticos A anteriores;
- R^l representa un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilaromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;
- 25 - cada índice "x" e "y" puede ser independientemente cero o un número entero, a condición de que la suma (x+y) sea igual a o más alta que 2;
- "z" puede ser cero o un número entero que oscila de 1 a 20;

a condición de que, cuando R₆ es un grupo η^5 -ciclopentadienilo o η^5 -ciclopentadienilo sustituido y R' es $-(A_x)R^l$, R'' es diferente de $-(A_x)R^l$.

- 30 2. El complejo de metalloceno según la reivindicación 1, en el que el metal M se selecciona de titanio y circonio.
3. El complejo de metalloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el metal M es titanio en el estado de oxidación +3 y "w" en la fórmula (I) es igual a 0.
4. El complejo de metalloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas 1 o 2, en el que M es circonio en el estado de oxidación +4 y "w" en la fórmula (I) es 1.
- 35 5. El complejo de metalloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dichas unidades monoméricas del tipo D en la fórmula (II) derivan de 1,3-diolefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono.

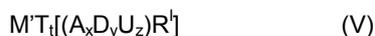
6. El complejo de metaloceno según la reivindicación 5, en el que dicha 1,3-diolefina se selecciona de 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno.
- 5 7. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dichas unidades monoméricas del tipo A en la fórmula (II) derivan de compuestos de hidrocarburos vinilaromáticos que tienen de 8 a 15 átomos de carbono.
8. El complejo de metaloceno según la reivindicación 7, en el que dicho compuesto vinilaromático se selecciona de estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, vinilnaftaleno.
9. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dicha suma (x+y) de los índices en la fórmula (II) es entre 2 y 50.
- 10 10. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la suma (x+y+z) de los índices en la fórmula (II) es entre 2 y 15.
11. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que "z" en la fórmula (II) es igual a 0.
- 15 12. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas de 1 a 9, en el que "x" y "z" en la fórmula (II) son ambos iguales a 0 y dicho grupo R' consiste en un oligómero de un dieno conjugado D con un grado de polimerización medio de 2 a 15.
13. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dicho grupo R^l en la fórmula (II) representa un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilaromático que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, seleccionado preferiblemente de terc-butilo, n-butilo, isopropilo, n-hexilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo y toliilo.
- 20 14. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dicho grupo R'' o dicho grupo R₆ se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo o alquilarilo C₁-C₂₀, un grupo alilo C₃-C₂₀, un grupo alquilsililo C₃-C₂₀, un grupo cicloalquilo C₅-C₂₀, un grupo arilo o arilalquilo C₆-C₂₀, un grupo alcóxido o tioalcóxido C₁-C₂₀, un grupo carboxilato o carbamato C₂-C₂₀, un grupo dialquilamida C₂-C₂₀ y un grupo alquilsililamida C₄-C₂₀.
- 25 15. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas 1 a 13, en el que ambos de dichos grupos R' y R'' en la fórmula (I) son independientemente grupos oligoméricos que tienen la fórmula (II), que tienen preferiblemente la misma fórmula.
- 30 16. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dicho grupo R₆ está unido por un "puente" a dicho primer grupo ciclopentadienilo que tiene la fórmula (I) para formar una estructura cíclica global que incluye el metal M.
17. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dicho grupo R₆ representa un segundo grupo ciclopentadienilo η^5 -coordinado al metal M.
18. El complejo de metaloceno según la reivindicación 17, en el que dicho primer y segundo grupo ciclopentadienilo son iguales el uno al otro.
- 35 19. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas 1 o 15, en el que dicho grupo R₆ representa un grupo oligomérico adicional que tiene la fórmula (II).
20. El complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende también uno o más compuestos coordinantes neutros.
- 40 21. Un procedimiento para la preparación de un complejo de metaloceno según cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende el contacto y reacción, en proporciones adecuadas, de un precursor de metaloceno que tiene la siguiente fórmula (IV).



en la que: los símbolos M, R'', R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y "w" pueden tener cualquiera de los significados para los símbolos correspondientes en la fórmula (I), según cualquiera de las reivindicaciones previas, y

X representa un grupo aniónico saliente adecuado en una reacción de sustitución nucleófila sobre el metal M;

- 5 con un compuesto organometálico que tiene la siguiente fórmula (V):



en la que:

los símbolos A, D, U, R^l, "x", "y", y "z" pueden tener cualquiera de los significados mencionados para los correspondientes símbolos en la fórmula (II) de la reivindicación 1,

- 10 M' es un metal seleccionado de metales de los grupos 1 o 2 de la tabla periódica de los elementos,

T es cualquier anión orgánico o inorgánico adecuado, u otro grupo que tiene la fórmula (A_xD_yU_z)R^l,

"t" tiene el valor de 0 cuando M' es un metal del grupo 1, y el valor de 1 cuando M' es un metal del grupo 2 de la tabla periódica,

hasta que se obtiene el compuesto que tiene la fórmula (I).

- 15 22. El procedimiento según la reivindicación 21, llevado a cabo en presencia de un disolvente de hidrocarburo adecuado, y a una temperatura que oscila de -60 a +100 °C.

23. El procedimiento según la reivindicación 22, llevado a cabo a una temperatura que oscila de -20 a +40 °C, durante un periodo de 5 minutos a dos horas.

- 20 24. El procedimiento según la reivindicación 22 o 23, en el que dicho disolvente se selecciona de ciclohexano, hexano, heptano, tolueno y etilbenceno.

25. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 21 a 24, en el que dicho compuesto organometálico que tiene la fórmula (V) se añade al precursor que tiene la fórmula (IV) en un disolvente de hidrocarburo.

- 25 26. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 21 a 25, en el que en dicho precursor que tiene la fórmula (IV), dicho grupo saliente X se selecciona de un grupo cloruro o bromuro, un grupo alquilsililo C₃-C₂₀, un grupo alcóxido o tioalcóxido C₁-C₂₀, un grupo carboxilato o carbamato C₂-C₂₀, un grupo dialquilamida C₂-C₂₀ y un grupo alquilsililamida C₄-C₂₀.

27. El procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicho grupo X en la fórmula (IV) es cloruro o bromuro.

- 30 28. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 21 a 27, en el que los símbolos X y R'' en dicho precursor que tiene la fórmula (IV) representan ambos un grupo aniónico saliente adecuado, preferiblemente cloruro.

29. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 21 a 27, en el que los símbolos X, R'' y R₆ en dicho precursor que tiene la fórmula (IV) representan independientemente todos un grupo aniónico saliente adecuado, preferiblemente cloruro.

- 35 30. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 21 a 29, en el que dicho metal M' en el compuesto que tiene la fórmula (V) se selecciona de litio, sodio o magnesio.

31. Complejo de metalloceno según la reivindicación 1, en el que al menos uno de dichos grupos R', R'' y R₆ incluye un doble enlace olefínicamente insaturado.

32. Uso del complejo de metalloceno según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 20 y 31, para la preparación de una composición catalítica para procedimientos de polimerización.

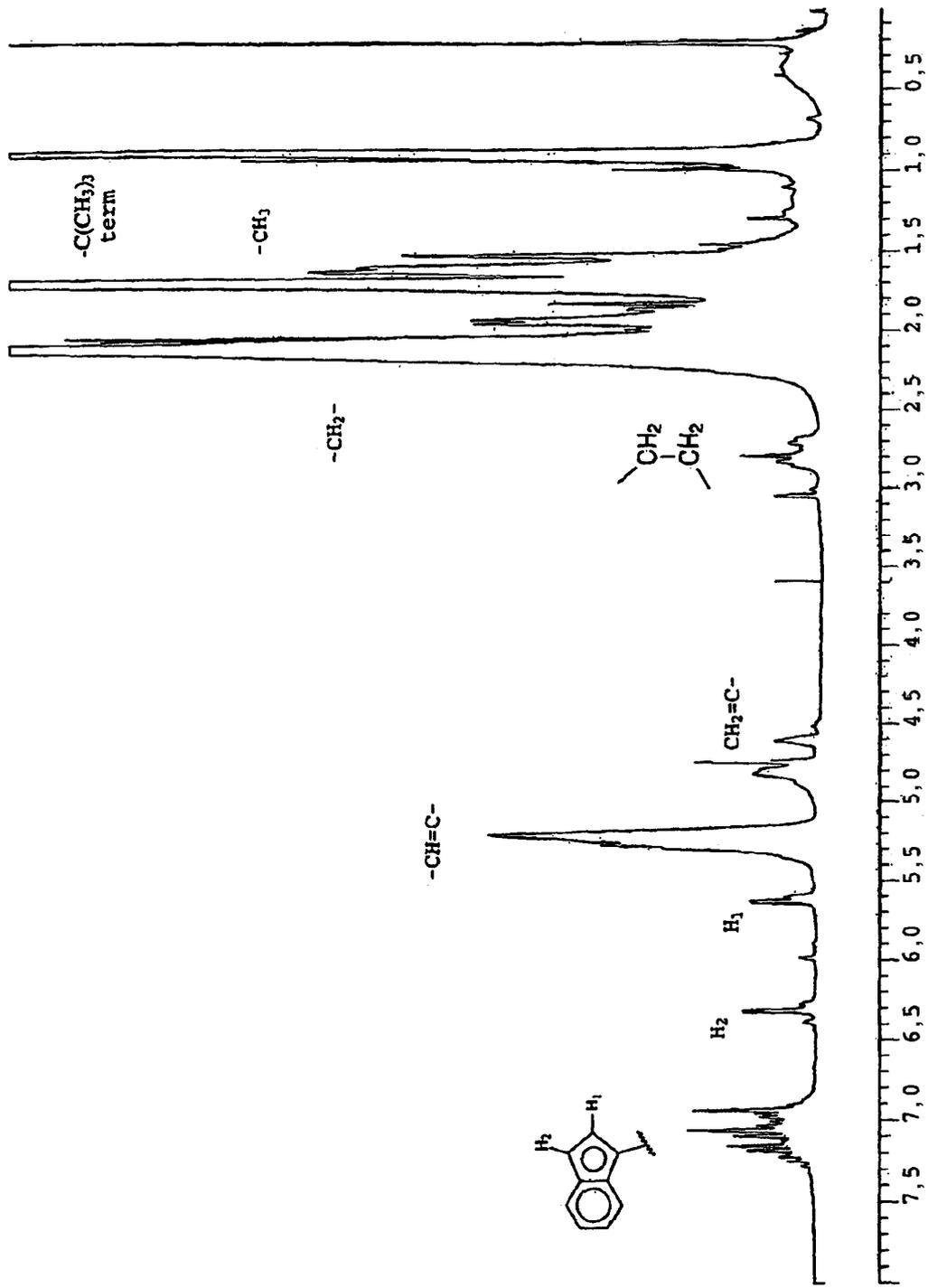


FIGURA 1 : Espectro de ^1H RMN en tolueno-D8 del complejo según el ejemplo 1

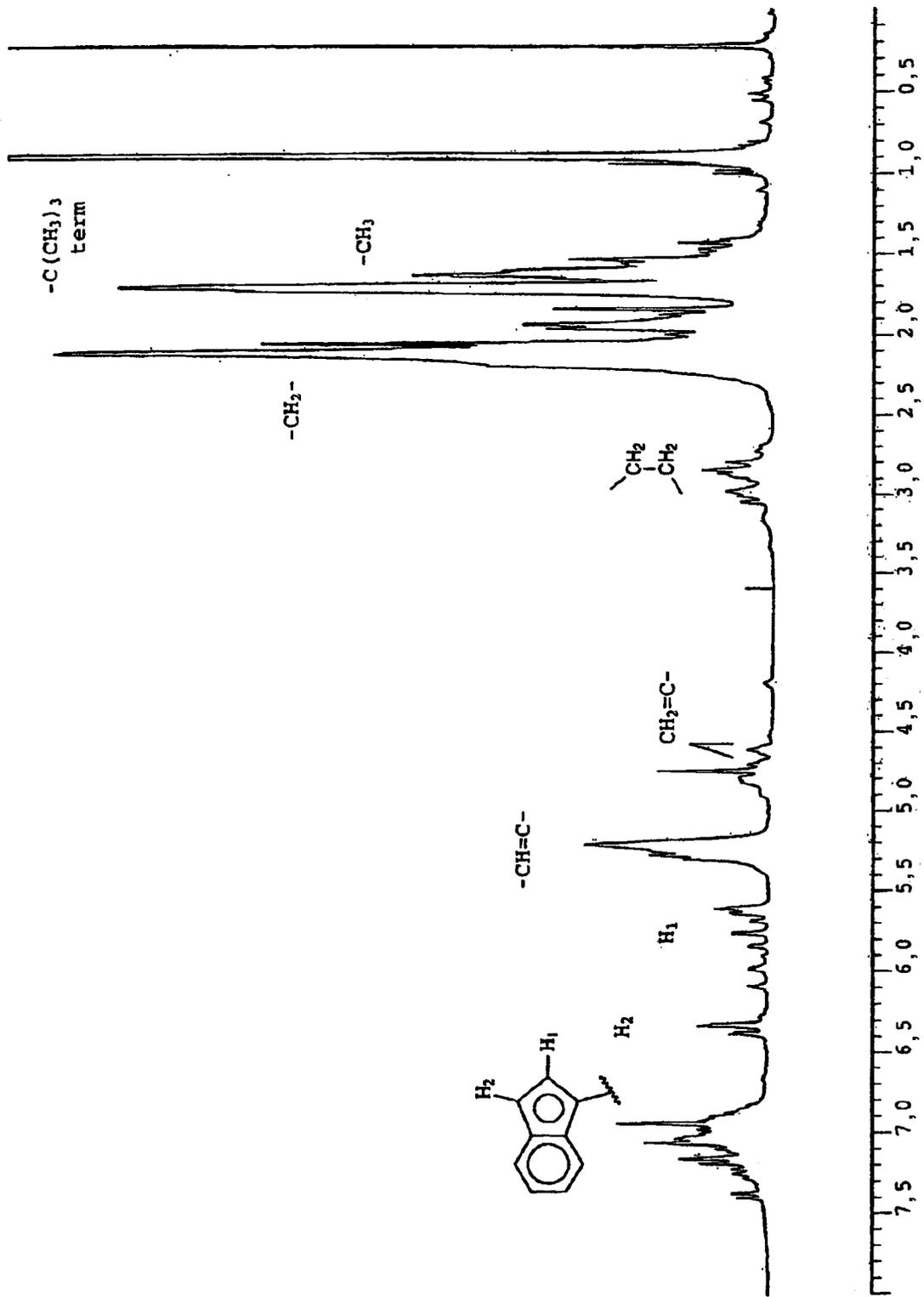


FIGURA 2 : Espectro de ^1H RMN en tolueno-D8 del complejo según el ejemplo 2

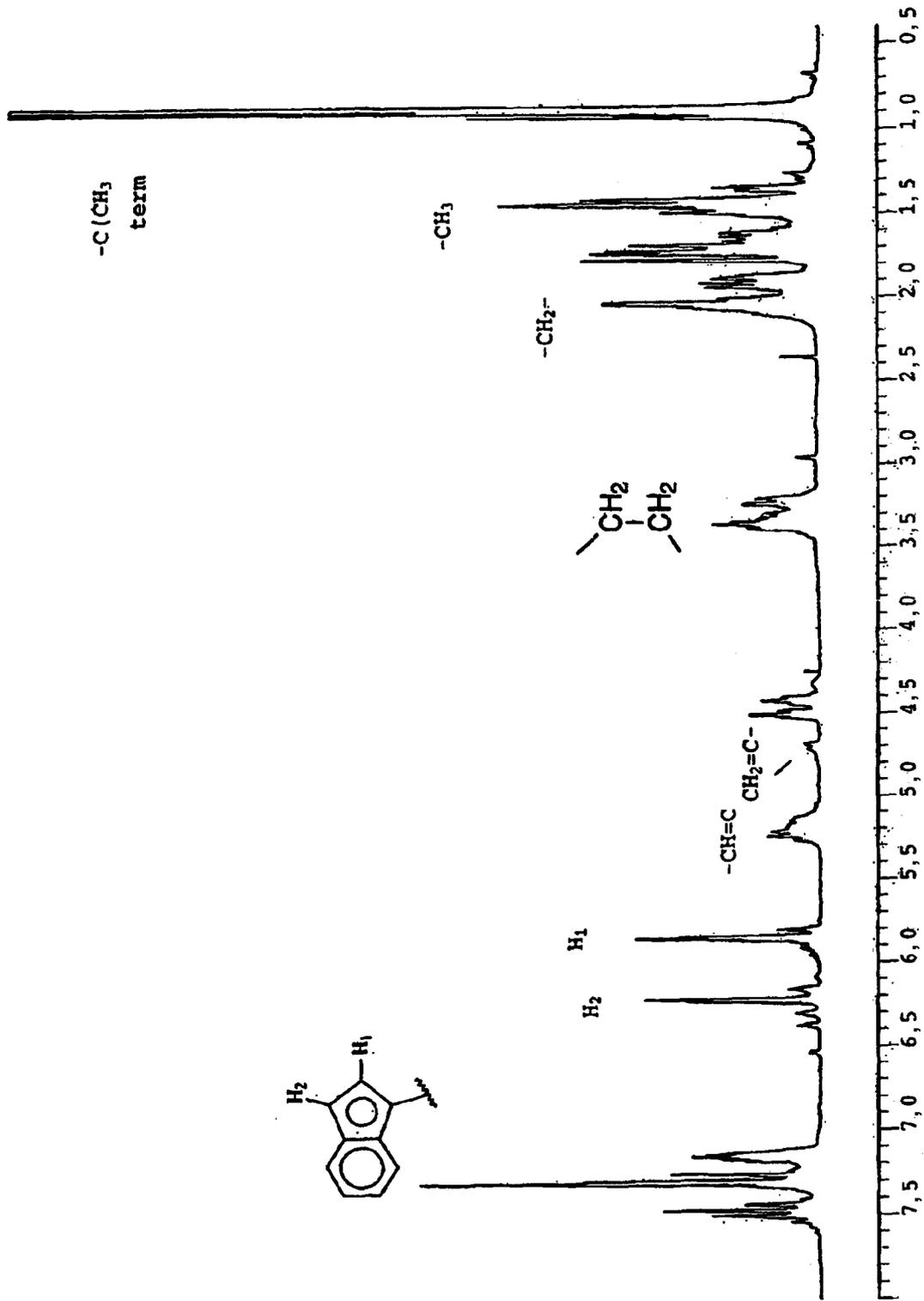


FIGURA 3 : Espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del complejo según el ejemplo 3

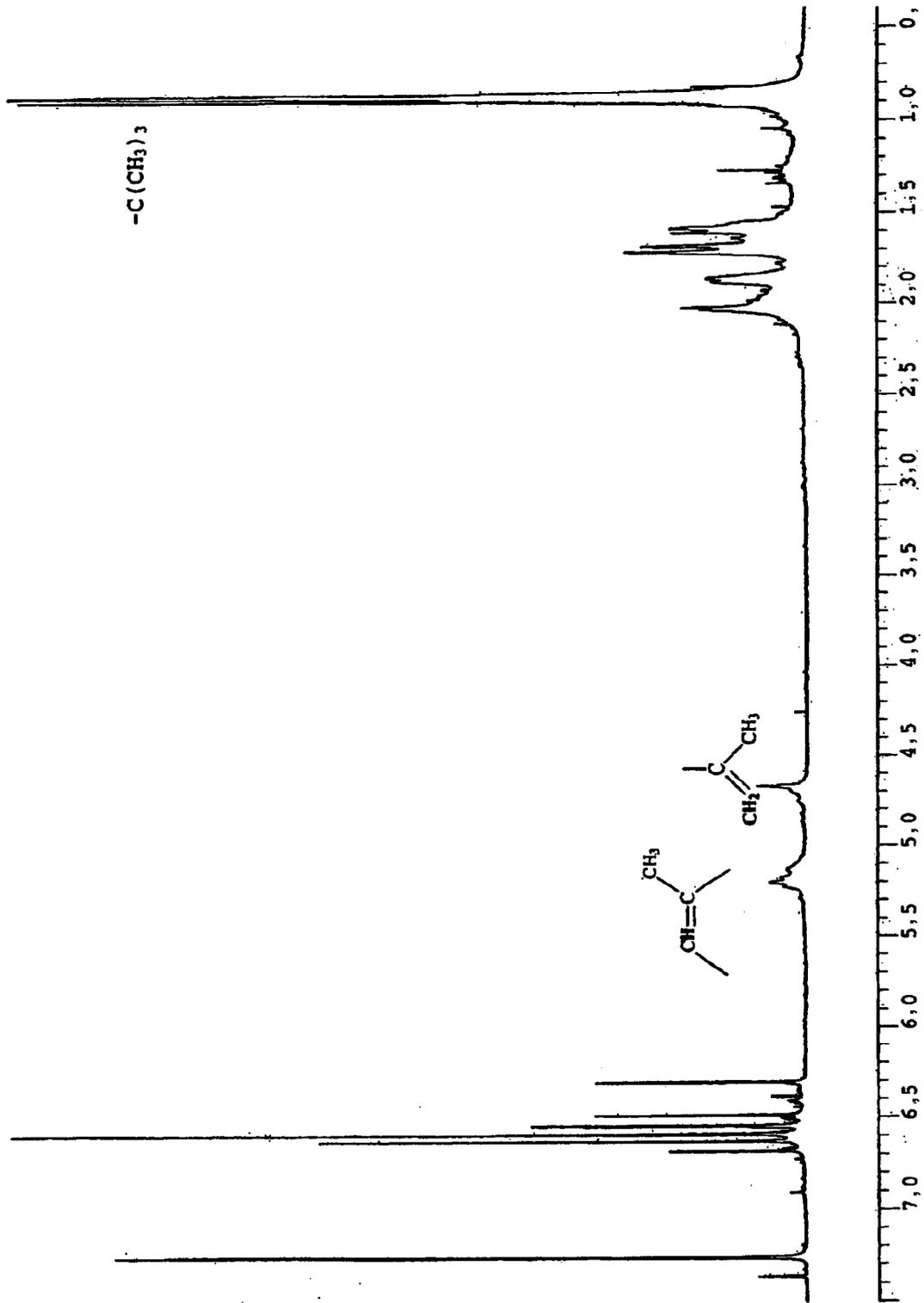


FIGURA 4: Espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del complejo según el ejemplo 9