

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 718**

51 Int. Cl.:

<b>C07F 7/00</b>	(2006.01)	<b>C08F 4/76</b>	(2006.01)
<b>C07F 7/28</b>	(2006.01)	<b>C08F 10/02</b>	(2006.01)
<b>C07D 409/04</b>	(2006.01)		
<b>C08F 4/6592</b>	(2006.01)		
<b>C08F 10/00</b>	(2006.01)		
<b>B01J 31/02</b>	(2006.01)		
<b>C07F 17/00</b>	(2006.01)		
<b>C08F 210/16</b>	(2006.01)		
<b>C08F 236/04</b>	(2006.01)		
<b>C08F 4/659</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2011 PCT/KR2011/002584**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11129593**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2011 E 11769059 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2559713**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polipropileno usando un compuesto de metal de transición que contiene ligandos de ciclopentadienilo condensados con tiofeno**

30 Prioridad:

**16.06.2010 KR 20100057102**  
**12.04.2010 KR 20100033273**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.01.2017**

73 Titular/es:

**LOTTE CHEMICAL CORPORATION (100.0%)**  
**51 Boramae 5-gil (Shindaebangdong) Dongjakgu**  
**Seoul 07071 , KR**

72 Inventor/es:

**LEE, BUN-YEOUL;**  
**PARK, JI-HAE;**  
**DO, SEUNG-HYUN;**  
**KIM, HWA-KYU;**  
**PARK, JAE-YOUNG y**  
**YOON, SEUNG-WOONG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 596 718 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

Procedimiento de preparación de polipropileno usando un compuesto de metal de transición que contiene ligandos de ciclopentadienilo condensados con tiofeno

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere un procedimiento para preparar un polipropileno usando un compuesto de metal de transición que contiene un ligando de ciclopentadienilo condensado con tiofeno.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Dependiendo de la estereo-estructura, el polipropileno se clasifica en polipropileno isotáctico (en lo sucesivo en el presente documento, denominado "iPP"), polipropileno sindiotáctico (en lo sucesivo en el presente documento, denominado "sPP") y polipropileno atáctico (en lo sucesivo en el presente documento, denominado "aPP").

En relación con el iPP y el sPP que tienen buenas propiedades mecánicas y características térmicas y por tanto se han aprovechado activamente, el aPP está todavía sin desarrollar en términos de uso comercial debido a su baja isotacticidad y la consiguiente limitación en la potenciación de las propiedades.

- 15 El aPP puede aislarse como un subproducto durante la recuperación de un disolvente alifático en el procedimiento en suspensión para la preparación de iPP, o puede prepararse en presencia de un catalizador heterogéneo que contenga un cloruro de titanio (III) modificado y un compuesto de organoaluminio, tal como cloruro de dietil aluminio, como cocatalizador o activador. Sin embargo, el procedimiento de iPP con isotacticidad mejorada no puede proporcionar un aPP amorfo como subproducto, sino que necesita la adición de un comonomero incluso cuando se produce un PP con baja cristalinidad de acuerdo a la finalidad de su uso.

- 20 Recientemente se ha señalado un procedimiento para preparar un aPP con una distribución de pesos moleculares estrecha usando una diversidad de sistemas de catalizadores de metalloceno. Los sistemas de catalizadores de metalloceno útiles en este procedimiento son, por ejemplo, (a) un catalizador de metalloceno sin unir aquiral o de metalloceno simétrico C<sub>2v</sub> estereo-rígido, (b) un catalizador de ansa metalloceno mesoisomérico, (c) un catalizador de metalloceno ansa-C<sub>2</sub> simétrico con una unión en la posición 2,2 del anillo de indenilo, y (d) un catalizador de compuesto de monoCp.

25 Las propiedades del aPP cambian en gran medida de acuerdo con el peso molecular del aPP. Por ejemplo, el aPP con un peso molecular promedio en peso por debajo de 15.000 es pegajoso a la temperatura ambiente y por tanto tiene una limitación en su uso con una baja aplicabilidad, por consiguiente, como material polimérico.

- 30 Adicionalmente, los sistemas de catalizadores de metalloceno convencionales tienen una actividad catalítica baja para la polimerización para preparar un polipropileno y necesitan una temperatura de polimerización relativamente baja (por ejemplo, 20 °C o por debajo) suficiente para conseguir un aPP de alto peso molecular.

- 35 El documento US 2007/0225158 desvela un procedimiento para la preparación de un polímero de polipropileno (reivindicación 10 en combinación con la reivindicación dependiente 11), en el que se usa un catalizador del tipo dihalogenuros de ciclopentadienil-eta-5,kappa-N]-titanio [1,2,3,4-tetrahidroquinolin-8-il)sustituidos o compuestos de dimetilo (ejemplos 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19). El procedimiento es adecuado para la preparación de polímeros con un peso molecular (véase la tabla 1, página 16) y una densidad (véanse las tablas 2 y 4) específicos. Los ejemplos 22 y 23 en la página 16 desvelan la polimerización de olefinas distintas de propileno. El presente documento también desvela una fórmula de Markush para los catalizadores utilizados en el procedimiento (reivindicación 5, fórmula 1). Pueden encontrarse divulgaciones específicas para catalizadores utilizados en el procedimiento en los ejemplos 9, 40 15 y 17 en las páginas 13-15.

El *Journal of Organometallic Chemistry* 690 (2005) 4213-4221 desvela complejos de Ti y Zr de polimerización de olefinas que contienen ligandos de ciclopentadienilo que se prestan a sí mismos a la polimerización de etileno y octeno.

- 45 *Organometallics* 2009, 28, 6915-6926, desvela complejos de Ti-ciclopentadienilo y su uso en la polimerización de etileno y 1-hexeno.

*Organometallics* 2002, 21, 2842-2855 desvela complejos de Ti-ciclopentadienilo. Se menciona que estos complejos deberían ser catalizadores prometedores para la polimerización de olefinas de tipo Ziegler-Natta.

- 50 El documento WO 03/024982 desvela un procedimiento para preparar poliolefinas incluyendo propileno con un catalizador de Cr que tiene un ligando de quinolinilo y uno de ciclopenta[b]dieniltiofeno, en el que el resto quinolinilo no está hidrogenado en la posición 1,2,3,4.

*Dalton Trans.*, 2010, 39, 9994-10002 publicado el 21-09-2010, entre la prioridad reivindicada (16-06-2010) y la fecha de presentación efectiva (12-04-11) desvela semi-metallocenos de ligandos de ciclopentadienilo enlazado a tetrahidroquinolina y condensado con tiofeno para la copolimerización de etileno/ $\alpha$ -olefina.

5 El *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 10786-10787 desvela los resultados de polimerizaciones de propileno usando un compuesto catalizador que contiene un tiofeno y un compuesto catalizador sin tiofeno. La actividad catalítica del compuesto catalizador sin tiofeno es mayor que la del compuesto catalizador que contiene un tiofeno, y el polipropileno obtenido mediante el compuesto catalizador sin tiofeno muestra un peso molecular mayor que el polipropileno obtenido mediante el compuesto catalizador que contiene un tiofeno.

10 El *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4763-4773 desvela datos de polimerización para diversos polipropilenos obtenidos mediante el uso de compuestos catalizadores que contienen un tiofeno y un compuesto catalizador sin tiofeno. En la tabla 3 del presente documento se desvela que la actividad catalítica de los compuestos que contienen un tiofeno es mayor que la del compuesto catalizador sin un tiofeno, y el polipropileno obtenido mediante el compuesto que no tiene un tiofeno tiene un peso molecular mayor que el polipropileno obtenido mediante los compuestos catalizadores que contienen un tiofeno.

15 El documento US 2004/0242880 desvela complejos de monociclopentadienilo en los que el sistema de ciclopentadienilo comprende al menos un heterociclo condensado y al menos un donador no cargado y un sistema catalizador que comprende al menos uno de los complejos de monociclopentadienilo. El metal se selecciona entre los metales del grupo 3, 4, 5 y 6 de la tabla periódica de los elementos. El sistema puede usarse en la polimerización o copolimerización de olefinas.

20 El documento US 2010/0062927 desvela catalizadores soportados que comprenden un metal de transición y un cocatalizador, véase en particular la página 16, columna de la izquierda. El presente documento considera el catalizador desvelado para su uso en la polimerización de propileno sin proporcionar un ejemplo para la polimerización de polipropileno.

25 El documento US 2005/0192418 desvela metalocenos heterocíclicos, un sistema catalítico que los contiene y un procedimiento para polimerizar monómeros polimerizables de adición con dicho sistema catalítico; los metalocenos heterocíclicos corresponden a la fórmula (I):  $Y_iR^iZ_jMeQ_kP_l$  en la que Y es un grupo de coordinación que contiene un radical central de seis electrones  $\pi$  que coordina directamente Me, al que se asocian uno o más radicales que contienen al menos un átomo que no es de carbono seleccionado entre B, N, O, Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb y Te; R<sup>i</sup> es una unión divalente entre los grupos Y y Z; Z es un grupo de coordinación, que es opcionalmente igual a Y; Me es un elemento que pertenece al Grupo 3, 4, 5, 6 o a la serie de los lantánidos o los actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos; Q es un radical alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, radical arilo, radical alquilarilo, radical arilalquilo o un átomo de halógeno; P es un contraión no coordinante o seudo no coordinante estable; i es 0 o 1; j es 1-3; jj es 0-2; k es 1-3; y l es 0-2.

30 *Organometallics*, Vol. 26. n.º 27, 2007, págs. 6685-6687 desvela un complejo de titanio derivado de 2-metiltetrahydroquinolina que puede usarse en la copolimerización de etileno/1-octeno.

### **Descripción de la invención**

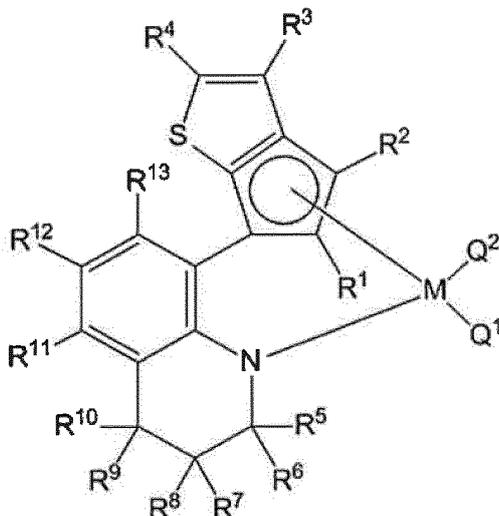
#### **Problema técnico**

35 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un polipropileno usando un catalizador tenga una alta actividad catalítica y que proporcione un aPP con alto peso molecular.

#### **Solución técnica**

40 Para lograr el objeto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un polipropileno que comprende polimerizar un monómero de propileno en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M es Ti;

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> son independientemente un halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter;

- 5 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter; y R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son independientemente hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter.

En el compuesto de metal de transición de fórmula 1, M es titanio (Ti); Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> son independientemente metilo o cloro; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o metilo; y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son independientemente hidrógeno.

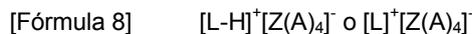
- 10 El catalizador puede comprender adicionalmente al menos un compuesto cocatalizador seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 6, 7 u 8.



En la fórmula 6, R<sup>61</sup> es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con halógeno; y a es un número entero de 2 o superior.

- 15 [Fórmula 7]  $D(R^{71})_3$

En la fórmula 7, D es aluminio (Al) o boro (B); y R<sup>71</sup> es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con halógeno.



- 20 En la fórmula 8, L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; Z es un elemento del Grupo 13; y A es independientemente un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.

En cuanto al compuesto cocatalizador, en la fórmula 6, R<sup>61</sup> es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo. En la fórmula 7, D es aluminio y R<sup>71</sup> es metilo o isobutilo; o D es boro y R<sup>71</sup> es pentafluorofenilo. En la fórmula 8, [L-H]<sup>+</sup> es un catión dimetilalanilinio, [Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> es [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, y [L]<sup>+</sup> es [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>.

- 25 El contenido del compuesto cocatalizador se proporciona de manera que la relación molar de un metal en el compuesto cocatalizador con respecto a un mol de un metal de transición en el compuesto de metal de transición de fórmula 1 es 1:1 a 1:100.000.

- 30 Adicionalmente, el catalizador puede comprender el compuesto de metal de transición de fórmula 1 unido a al menos un soporte seleccionado entre el grupo que consiste en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, BaO, ThO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-MgO, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO, bauxita, zeolita, almidón y ciclodextrina.

La polimerización puede realizarse en condiciones de -50 a 500 °C y 1 a 3.000 atm.

El polipropileno puede tener un peso molecular promedio en peso de 20.000 a 1.000.000; y una densidad de 0,8 a 0,9 g/ml.

Adicionalmente, el polipropileno puede tener una isotacticidad (Pentad I.I, mmmm) del 5 al 20 %.

**Efectos ventajosos**

Al usar un nuevo compuesto de metal de transición como catalizador, el procedimiento de preparación para el polipropileno de acuerdo con la presente invención puede no solo adquirir una alta actividad catalítica para la polimerización para conseguir la alta eficiencia del procedimiento, sino también controlar fácilmente las características estructurales finas del polímero, proporcionando de este modo polipropileno que tiene las propiedades deseadas con facilidad.

**Descripción detallada de la invención**

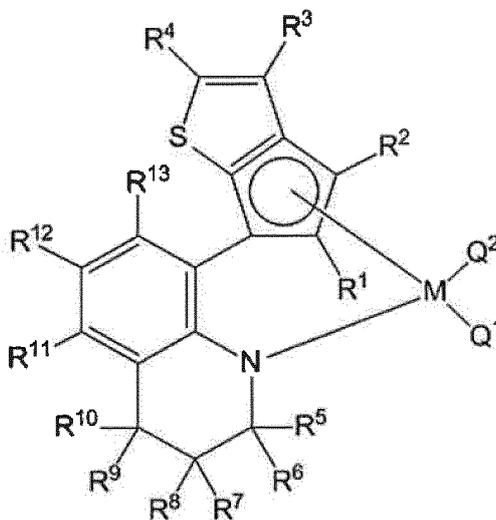
En lo sucesivo en el presente documento, se proporcionará una descripción en cuanto a un procedimiento para preparar polipropileno de acuerdo con las realizaciones de la presente invención.

En el curso de estudios repetidos acerca de los catalizadores para la polimerización de olefinas, los inventores de la presente invención han descubierto un nuevo ligando en el que un ligando amido está enlazado a un ligando de orto-fenileno para formar un anillo condensado, y un ligando pi cíclico de 5 miembros enlazado al ligando de orto-fenileno se condensa con un ligando de tiofeno heterocíclico. Además, han descubierto que un compuesto de metal de transición que comprende el ligando muestra una mayor actividad catalítica y proporciona un polímero con un peso molecular mayor que un compuesto de metal de transición no condensado con un ligando de tiofeno heterocíclico.

En particular, se ha revelado que el uso del compuesto de metal de transición que comprende el nuevo ligando en la preparación de polipropileno (preferentemente, aPP) hace que sea más fácil controlar las características estructurales finas del copolímero y, por tanto, permite la preparación de un polipropileno con peso molecular alto, completando de este modo la presente invención.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un polipropileno que comprende polimerizar un monómero de propileno en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M es Ti;  
 Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> son independientemente un halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter;  
 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter; y  
 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son independientemente hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter.

En primer lugar, se describirá el catalizador utilizado en el procedimiento de preparación de la presente invención

El catalizador comprende un compuesto de metal de transición representado por la fórmula 1.

La composición de metal de transición de fórmula 1 se activa con un compuesto cocatalizador que se menciona a continuación para proporcionar actividad catalítica para la reacción de polimerización de propileno.

5 El compuesto de metal de transición de fórmula 1 comprende un ligando novedoso en el que un ligando de amido está enlazado a un ligando de orto-fenileno para formar un anillo condensado y un ligando pi cíclico de 5 miembros enlazado al ligando de orto-fenileno está condensado con un ligando de tiofeno heterocíclico. En consecuencia, el compuesto de metal de transición presenta una mayor actividad catalítica para la polimerización de propileno que el compuesto de metal de transición no condensado con un ligando de tiofeno heterocíclico.

De acuerdo con la presente invención, en el compuesto de fórmula 1,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  están sustituidos independientemente con un sustituyente, incluyendo grupos acetal, cetal y éter. Con dichos sustituyentes, puede favorecerse más que el compuesto de metal de transición esté soportado sobre la superficie de un soporte.

10 En el compuesto de la fórmula 1, M es preferentemente titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf).

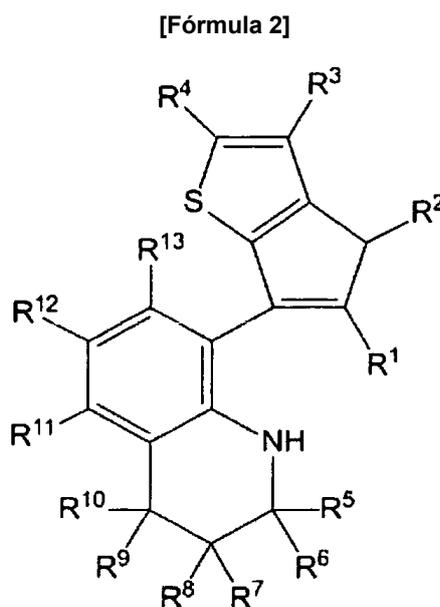
Preferentemente,  $Q^1$  y  $Q^2$  son independientemente halógeno o alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ . Más preferentemente,  $Q^1$  y  $Q^2$  son independientemente cloro o metilo.

15  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , preferentemente hidrógeno o metilo. Más preferentemente,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente hidrógeno o metilo, a condición de que al menos uno de  $R^3$  y  $R^4$  sea metilo; y  $R^5$  sea metilo.

Preferentemente,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  son independientemente hidrógeno.

El compuesto de metal de transición de fórmula 1 incluye preferentemente los sustituyentes mencionados anteriormente con el fin de controlar los entornos electrónico y estérico alrededor del metal.

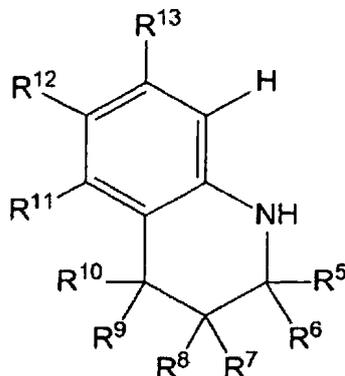
20 Por otra parte, el compuesto de metal de transición de fórmula 1 puede obtenerse a partir de un compuesto precursor representado por la siguiente fórmula 2:



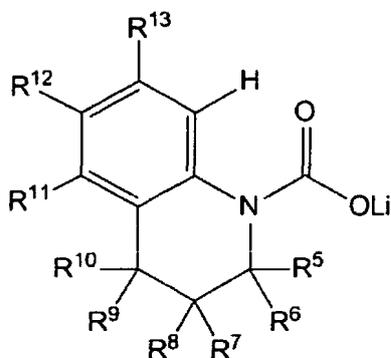
En la fórmula 2,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  son como se han definido en la fórmula 1.

25 A este respecto, el compuesto precursor de fórmula 2 puede prepararse mediante un procedimiento que comprende: (a) hacer reaccionar un derivado de tetrahydroquinolina representado por la siguiente fórmula 3 con alquil litio y añadir dióxido de carbono para preparar un compuesto representado por la siguiente fórmula 4; y (b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula 4 con alquil litio, añadir un compuesto representado por la siguiente fórmula 5 y, después, tratar con un ácido:

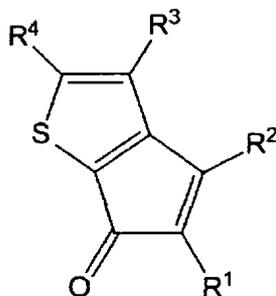
[Fórmula 3]



[Fórmula 4]



[Fórmula 5]



En las fórmulas 3, 4 y 5  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  son como se han definido en la fórmula 1.

10 En las fórmulas 3, 4 y 5,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , preferentemente hidrógeno o metilo. Más preferentemente,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente hidrógeno o metilo, a condición de que al menos uno de  $R^3$  y  $R^4$  sea metilo; y  $R^5$  sea metilo. Preferentemente,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  son independientemente hidrógeno. De esta manera, el compuesto precursor es ventajoso para asegurar la fácil accesibilidad y reactividad de un material de partida y controlar los entornos electrónico y estérico para el compuesto de metal de transición deseado de fórmula 1.

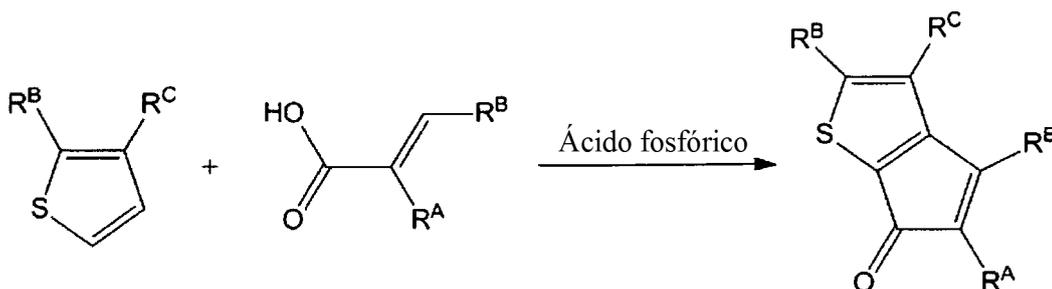
15 La etapa (a) implicó hacer reaccionar un derivado de tetrahydroquinolina de fórmula 3 con alquil litio y después añadir dióxido de carbono para formar un compuesto de fórmula 4, procedimiento que puede lograrse mediante los procedimientos desvelados en los documentos conocidos (*Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 5935; *Tetrahedron* 1986, 42, 2571; y *J. Chem. SC. Perkin Trans.* 1989, 16).

20 En la etapa (b), el compuesto de fórmula 4 se hizo reaccionar con alquil litio para activar la desprotonación y producir un compuesto de orto-litio, que después se hizo reaccionar con un compuesto de fórmula 5 y se trató con un ácido para obtener un precursor para el compuesto de metal de transición de fórmula 2.

El procedimiento de producción de un compuesto de orto-litio mediante la reacción entre el compuesto de fórmula 4 y alquil litio puede entenderse a partir de los documentos conocidos (*Organometallics* 2007, 27, 6685; y la Patente Coreana de N.º de Registro 2008-0065868). En la presente invención, el compuesto de orto-litio se hizo reaccionar con un compuesto de fórmula 5 y se trató con un ácido para producir un precursor para el compuesto de metal de transición de fórmula 2.

El compuesto de fórmula 5 puede prepararse mediante una diversidad de procedimientos conocidos. Por ejemplo, el siguiente Esquema 1 puede usarse para preparar el precursor para el compuesto de metal de transición de la presente invención con facilidad en un procedimiento de una sola etapa, que es económicamente beneficioso al usar materiales de partida económicos (*J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 4213).

[Esquema 1]



Por otra parte, puede emplearse una diversidad de procedimientos conocidos para sintetizar el compuesto de metal de transición de fórmula 1 a partir del precursor para el compuesto de metal de transición representado por la fórmula 2 obtenido mediante el procedimiento de preparación indicado anteriormente. De acuerdo con una realización de la presente invención, se añadieron 2 equivalentes de alquil litio al precursor para el compuesto de metal de transición de fórmula 2 para inducir la desprotonación para producir un compuesto de dilitio del anión ciclopentadienilo y el anión amida y, después, se añadió  $(Q^1)(Q^2)MCl_2$  al compuesto de dilitio para eliminar 2 equivalentes de LiCl, preparando de este modo el compuesto de metal de transición de fórmula 1.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el compuesto de fórmula 2 se hizo reaccionar con  $M(NMe_2)_4$  para eliminar 2 equivalentes de  $HNMe_2$  y producir un compuesto de metal de transición de fórmula 1, en la que tanto  $Q^1$  como  $Q^2$  son  $NMe_2$ . Después, el compuesto de metal de transición se hizo reaccionar con  $Me_3SiCl$  o  $Me_2SiCl_2$  para reemplazar el ligando de  $NMe_2$  por un ligando de cloro.

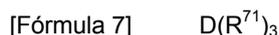
Por otra parte, el catalizador utilizado en el procedimiento de preparación de la presente invención puede comprender adicionalmente un compuesto cocatalizador.

El compuesto cocatalizador es para activar el compuesto de metal de transición de fórmula 1. Por tanto, puede usarse cualquier tipo de compuesto como compuesto cocatalizador, sin limitación en su construcción, a condición de que pueda activar el compuesto de metal de transición sin deteriorar la actividad catalítica del catalizador de la presente invención.

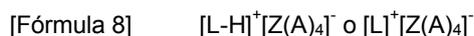
De acuerdo con una realización de la presente invención, el compuesto cocatalizador es preferentemente al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 6, 7 u 8.



En la fórmula 6,  $R^{61}$  es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  o un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  sustituido con halógeno; y a es un número entero de 2 o superior.



En la fórmula 7, D es aluminio (Al) o boro (B); y  $R^{71}$  es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  o un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  sustituido con halógeno.



En la fórmula 8, L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; Z es un elemento del Grupo 13; y A es independientemente un radical arilo  $C_6-C_{20}$  o alquilo  $C_1-C_{20}$  que tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un radical halógeno, un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ , un radical alcoxi  $C_1-C_{20}$  o un radical arilo  $C_6-C_{20}$ .

A este respecto, el compuesto cocatalizador de fórmula 6 no está específicamente limitado en su construcción, a condición de que sea alquilaluminoxano y puede ser preferentemente metilaluminoxano, etilaluminoxano, butilaluminoxano, hexilaluminoxano, octilaluminoxano, decilaluminoxano, etc.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 7 puede ser trialkilaluminio (por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, etc.); alcóxido de dialquilaluminio (por ejemplo, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de dibutilaluminio, etc.); haluro de dialquilaluminio (por ejemplo, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, etc.); dialcóxido de alquilaluminio (por ejemplo, de dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de butilaluminio, etc.); dihaluro de alquilaluminio (por ejemplo, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de butilaluminio, etc.); trialkil boro (por ejemplo, trimetil boro, trietil boro, triisobutil boro, tripropil boro, tributil boro, etc.); o tris-pentafluorofenil boro.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 8 puede ser tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, n-butil tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, bencil tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(4-(t-triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, pentafluorofenoxi tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilamonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilamonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio y así sucesivamente.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 8 también puede ser dialquilamonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dicitohexilamonio, etc.); trialkilfosfonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio, etc.); dialquiloxonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(2,6-dimetilfeniloxonio, etc.); dialquilsulfonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de difenilsulfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(2,6-dimetilfenil)sulfonio, etc.); o sales de carbonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio), etc.)

De acuerdo con la presente invención, para que el compuesto cocatalizador muestre el efecto de activación potenciado, las condiciones se proporcionan preferentemente de la siguiente manera: en la fórmula 6, R<sup>61</sup> es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo; en la fórmula 7, D es aluminio (Al) y R<sup>71</sup> es metilo o isobutilo; o D es boro (B) y R<sup>71</sup> es pentafluorofenilo; y en la fórmula 8, [L-H]<sup>+</sup> es un catión dimetilanilinio, [Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> es [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y [L]<sup>+</sup> es [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>.

La cantidad añadida del compuesto cocatalizador puede determinarse teniendo en consideración la cantidad añadida de compuesto de metal de transición de fórmula 1, la cantidad necesaria de cocatalizador para la activación suficiente del compuesto de metal de transición y así sucesivamente.

De acuerdo con la presente invención, el contenido del compuesto cocatalizador se proporciona de manera que la relación molar de un metal en el compuesto cocatalizador con respecto a un mol de un metal de transición en el compuesto de metal de transición de fórmula 1 es de 1:1 a 1:100.000, preferentemente de 1:1 a 1:10.000, más preferentemente de 1:1 a 1:5.000.

Más específicamente, el cocatalizador de fórmula 6 puede usarse en una relación molar de 1:1 a 1:100.000, preferentemente de 1:5 a 1:50.000, más preferentemente de 1:10 a 1:20.000 con respecto al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 7, donde D es boro (B), puede usarse en una relación molar de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:1 a 1:10, más preferentemente de 1:1 a 1:3, con respecto al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

Aunque depende de la cantidad de agua en el sistema de polimerización, el compuesto cocatalizador de fórmula 7, donde D es el aluminio (Al), puede usarse en una relación molar de 1:1 a 1:1000, preferentemente de 1:1 a 1:500, más preferentemente de 1:1 a 1:100, con respecto al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

Adicionalmente, el cocatalizador de fórmula 8 puede estar contenido en una relación molar de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:1 a 1:10, más preferentemente de 1:1 a 1:4 con respecto al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

Por otra parte, el catalizador utilizado en el procedimiento de preparación de la presente invención puede ser un catalizador en el que el compuesto de metal de transición de fórmula 1 o una combinación compuesto de metal de transición y el compuesto cocatalizador están unidos a la superficie de un soporte.

A este respecto, el soporte como se usa en el presente documento puede ser cualquier tipo de soporte inorgánico u orgánico utilizado en la preparación de un catalizador en la técnica anterior.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el soporte puede ser SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, BaO, ThO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-MgO, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO, bauxita, zeolita, almidón, ciclodextrina o un polímero sintético.

Preferentemente, el soporte incluye grupos hidroxilo en su superficie y puede ser al menos un soporte seleccionado entre el grupo que consiste en sílice, sílice-alúmina y sílice-magnesia.

El procedimiento de soporte para el compuesto de metal de transición y el compuesto cocatalizador en un soporte puede incluir: un procedimiento para soportar directamente el compuesto de metal de transición en un soporte deshidratado; un procedimiento para pretratar el soporte con el compuesto cocatalizador y después añadir el compuesto de metal de transición; un procedimiento para soportar el compuesto de metal de transición en un soporte y después añadir el compuesto cocatalizador para el tratamiento posterior del soporte; o un procedimiento para hacer reaccionar el compuesto de metal de transición y el compuesto cocatalizador y después añadir el soporte.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el disolvente que se usa en el procedimiento de soporte es, por ejemplo, disolventes a base de hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, etc.); disolventes a base de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, tolueno, etc.); disolventes a base de hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, diclorometano, triclorometano, dicloroetano, tricloroetano, etc.); o mezclas de los mismos.

En términos de la eficacia del procedimiento para soportar el compuesto de metal de transición y el compuesto cocatalizador en un soporte, el procedimiento de soporte puede realizarse preferentemente a una temperatura de -70 a 200 °C, preferentemente de -50 a 150 °C, más preferentemente de 0 a 100 °C.

El procedimiento de preparación de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede comprender polimerizar un monómero de propileno en presencia del catalizador mencionado anteriormente.

A este respecto, el monómero de propileno no está específicamente limitado y puede incluir cualquier tipo de propileno utilizado generalmente en la técnica relacionada de la presente invención.

Adicionalmente, la etapa de polimerización puede realizarse a modo de polimerización en suspensión, solución, gas o en masa.

En la etapa de polimerización realizada en la fase de solución o suspensión, puede usarse el disolvente o el monómero a base de olefina en sí como medio.

El disolvente que se usa en la etapa de polimerización puede ser disolventes a base de hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, ciclohexano, etc.); disolventes a base de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, tolueno, xileno, clorobenceno, etc.); disolventes a base de hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, diclorometano, triclorometano, cloroetano, dicloroetano, tricloroetano, 1,2-dicloroetano, etc.); o mezclas de los mismos.

En la etapa de polimerización, la cantidad añadida del catalizador no está limitada específicamente y puede determinarse dentro de un intervalo que permita una reacción de polimerización suficiente del monómero dependiendo de si el procedimiento se realiza a modo de polimerización en suspensión, solución, gas o en masa.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad añadida del catalizador es de 10<sup>-8</sup> a 1 mol/l, preferentemente de 10<sup>-7</sup> a 10<sup>-1</sup> mol/l, más preferentemente de 10<sup>-7</sup> a 10<sup>-2</sup> mol/l, en base a la concentración del metal principal del compuesto de metal de transición por unidad de volumen (l) del monómero.

Adicionalmente, la etapa de polimerización puede realizarse a modo de la reacción de tipo de lote, de tipo semicontinuo o de tipo continuo.

Las condiciones de temperatura y presión para la etapa de polimerización no están limitadas específicamente y pueden determinarse teniendo en consideración la eficiencia de la reacción de polimerización dependiendo de los tipos de la reacción y del reactor utilizado.

De acuerdo con la presente invención, la etapa de polimerización puede realizarse a una temperatura de -50 a 500 °C, preferentemente de 0 a 400 °C, más preferentemente de 0 a 300 °C. Adicionalmente, la etapa de polimerización puede realizarse a una presión de 1 a 3000 atm, preferentemente de 1 a 1000 atm, más preferentemente 1 a 500 atm.

Por otra parte, el procedimiento de preparación de polipropileno de acuerdo con la presente invención permite controlar las características estructurales finas del copolímero con facilidad mediante el uso del catalizador

mencionado anteriormente, proporcionando de ese modo un polipropileno con alto peso molecular y baja densidad.

En otras palabras, el polipropileno puede tener un peso molecular promedio en peso (Pm) de 20.000 a 1.000.000, preferentemente de 50.000 a 900.000, más preferentemente de 50.000 a 800.000.

5 El polipropileno puede tener una densidad de 0,8 a 0,8 g/ml, preferentemente de 0,82 a 0,9 g/ml, más preferentemente de 0,82 g/ml a 0,89 g/ml.

Adicionalmente, el polipropileno puede tener una isotacticidad (Pentad I.I, mmmm) del 5 al 20 %, preferentemente del 5 al 18 %, más preferentemente del 5 al 15 %.

Adicionalmente, el polipropileno puede tener una distribución de peso molecular (Pm/Pn) de 1 a 10, preferentemente de 1,5 a 8, más preferentemente de 2 a 6.

10 Por otra parte, el procedimiento de preparación para el copolímero de acuerdo con la presente invención puede comprender adicionalmente, además de las etapas mencionadas anteriormente, una etapa conocida por los expertos en la materia antes o después de las etapas anteriormente mencionadas, que no se proporcionan para limitar el procedimiento de preparación de la presente invención.

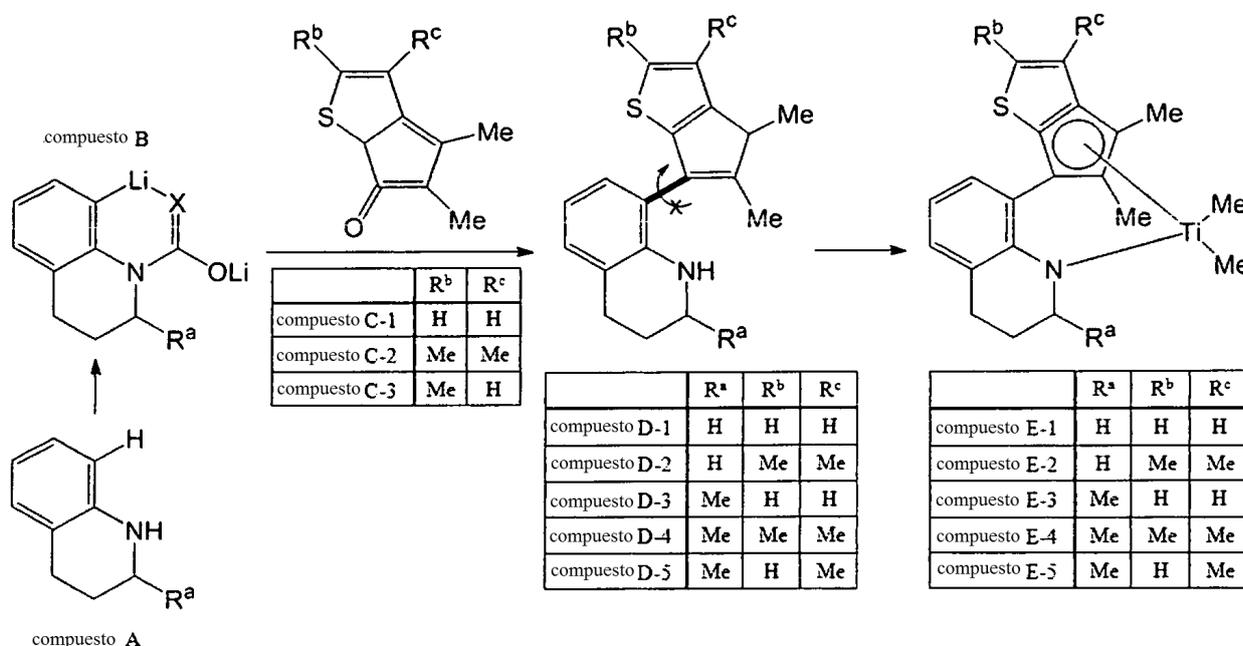
15 En lo sucesivo en el presente documento, se proporcionará una descripción detallada en cuanto a la presente invención de acuerdo con las realizaciones preferidas, que se proporcionan a modo de ilustración solamente y no pretenden limitar el ámbito de la presente invención.

Los siguientes procedimientos de síntesis (i) y (ii) para el precursor y el compuesto de metal de transición se realizaron en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón, de acuerdo con los siguientes Esquemas 2 y 3, usando las técnicas convencionales de Schlenk y de caja de manipulación con guantes.

20 Los compuestos individuales del Esquema 2 vienen con diferentes sustituyentes. Los sustituyentes se presentan en la tabla que se proporciona debajo del correspondiente compuesto (por ejemplo, el compuesto D-2 indica un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno para R<sup>a</sup> y un grupo metilo para R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup>).

En el Esquema 2, el compuesto C (C-1, C-2 o C-3) se sintetizó mediante un procedimiento conocido (*J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 4213).

[Esquema 2]



25 compuesto A

(i) **Síntesis de precursor**

<Ejemplo i-1> **Síntesis de precursor D-1**

30 Un matraz de Schlenk que contenía 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1,00 g, 7,51<sup>o</sup>mmol) y éter dietílico (16 ml) se enfrió en un baño frío a -78 °C y se agitó mientras se añadía lentamente n-butil litio (3,0 ml, 7,5<sup>o</sup>mmol, en solución 2,5 M en hexano) en atmósfera de nitrógeno. Después de una agitación de una hora a -78 °C, el matraz se calentó gradualmente hasta la temperatura ambiente. Precipitó un sólido de color amarillento claro y el gas butano se retiró a

través de un burbujeador. El matraz se enfrió de nuevo a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se abasteció con dióxido de carbono. Tras la inyección de dióxido de carbono, la solución de tipo suspensión se convirtió en una solución homogénea transparente. Después de una agitación de una hora a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el matraz se calentó gradualmente hasta  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras se retiraba el dióxido de carbono adicional a través del burbujeador para que quedase un sólido de color blanco como precipitado.

Se añadieron secuencialmente tetrahidrofurano (0,60 g,  $8,3^{\circ}\text{mmol}$ ) y t-butil litio (4,9 ml,  $8,3^{\circ}\text{mmol}$ , solución 1,7 M en pentano) a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la atmósfera de nitrógeno y el matraz se agitó durante aproximadamente 2 horas. Posteriormente, se añadió una solución de tetrahidrofurano (19 ml) que contenía cloruro de litio y el compuesto C-1 ( $1,06\text{ g}$ ,  $6,38^{\circ}\text{mmol}$ ) en la atmósfera de nitrógeno. El matraz se agitó a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante una hora y después se calentó gradualmente hasta la temperatura ambiente. Después de una agitación de una hora a la temperatura ambiente, se añadió agua (15 ml) para interrumpir la reacción. La solución se trasladó a un embudo de decantación para extraer la fase orgánica. La fase orgánica extraída se puso en un embudo de decantación y después se añadió ácido clorhídrico (2 N, 40 ml). Después de agitar la solución durante aproximadamente 2 minutos, se añadió lentamente una solución acuosa de carbonato ácido de sodio (60 ml) para neutralizar la solución. La fase orgánica se separó y se retiró del agua con sulfato de magnesio anhidro para eliminar el disolvente y proporcionar un producto pegajoso. El producto obtenido de este modo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice usando un disolvente mixto de hexano y acetato de etilo (v/v, 50:1) para proporcionar 77,2 mg del compuesto deseado (rendimiento del 43 %).

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del producto final, se observó un conjunto de dos señales en una relación de 1:1, como resultado de la dificultad de rotación alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno. En el siguiente espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , los valores entre paréntesis son valores de desplazamiento químico divididos debido a la dificultad de rotación.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,22 y 7,17 (d a,  $J = 7,2\text{ Hz}$ , 1H), 6,88 (s, 2H), 6,93 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ , 1H), 6,73 (t a,  $J = 7,2\text{ Hz}$ , 1H), 3,84 y 3,80 (s, 1H, NH), 3,09 y 2,98 (c,  $J = 8,0\text{ Hz}$ , 1H, CHMe), 2,90-2,75 (a, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,65-2,55 (a, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,87 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,70-1,50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,16 (d,  $J = 8,0\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 151,64 (151,60), 147,74 (147,61), 146,68, 143,06, 132,60, 132,30, 129,85, 125,02, 121,85, 121,72, 119,74, 116,87, 45,86, 42,54, 28,39, 22,89, 16,32, 14,21 ppm.

#### <Ejemplo i-2> Síntesis de precursor D-2

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en la síntesis del compuesto D-1 en el Ejemplo i-1, a excepción de que se usó el compuesto C-2 en lugar del compuesto C-1, para proporcionar un compuesto precursor D-2. El rendimiento fue del 53 %.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del producto final, se observó un conjunto de dos señales en una relación de 1:1, como resultado de la dificultad de rotación alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,23 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ , 1H), 6,93 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ , 1H), 6,74 (t a,  $J = 7,2\text{ Hz}$ , 1H), 4,00 y 3,93 (s, 1H, NH), 3,05 (c a,  $J = 8,0\text{ Hz}$ , 1H, CHMe), 3,00-2,80 (a, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,70-2,50 (a, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,04 (s a, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,75-1,50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,21 (d,  $J = 8,0\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 151,60 (151,43), 145,56 (145,36), 143,08, 141,43, 132,90, 132,68, 132,43, 129,70, 121,63, 120,01, 116,77, 46,13, 42,58, 28,42, 22,97, 15,06, 14,19, 14,08, 12,70 ppm.

#### <Ejemplo i-3> Síntesis de precursor D-3

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en la síntesis del compuesto D-1 en el Ejemplo i-1, a excepción de que se usó tetrahidroquinaldina en lugar de tetrahydroquinolina, para proporcionar un compuesto precursor D-3. El rendimiento fue del 63 %.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del producto final, una determinada señal se dividió en un conjunto de cuatro señales en una relación de 1:1:1:1, como resultado de la dificultad de girar alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno y la isomería relacionada con la existencia de dos centros quirales.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,33, 7,29, 7,22 y 7,17 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ , 1H), 6,97 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ , 1H), 6,88 (s, 2H), 6,80-6,70 (m, 1H), 3,93 y 3,86 (s, 1H, NH), 3,20-2,90 (m, 2H, NCHMe, CHMe), 2,90-2,50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,91, 1,89 y 1,86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,67-1,50 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,50-1,33 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,18, 1,16 y 1,14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0,86, 0,85 y 0,80 (d,  $J = 8,0\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 151,67, 147,68 (147,56, 147,38), 147,06 (146,83, 146,28, 146,10), 143,01 (142,88), 132,99 (132,59), 132,36 (131,92), 129,69, 125,26 (125,08, 124,92, 124,83), 122,03, 121,69 (121,60, 121,28), 119,74 (119,68, 119,46), 117,13 (117,07, 116,79, 116,72), 47,90 (47,73), 46,04 (45,85), 31,00 (30,92, 30,50), 28,00 (27,83, 27,64), 23,25 (23,00), 16,38 (16,30), 14,63 (14,52, 14,18) ppm.

#### <Ejemplo i-4> Síntesis de Precursor D-4

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en la síntesis del compuesto D-1 en el Ejemplo i-1, a excepción de que se usaron el compuesto C-2 y tetrahydroquinaldina en lugar del compuesto C-1 y

tetrahidroquinolina, para proporcionar un compuesto precursor D-4. El rendimiento fue del 63 %.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del producto final, una determinada señal se dividió en un conjunto de cuatro señales en una relación de 1:1:1:1, como resultado de la dificultad de girar alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno y la isomería relacionada con la

5 existencia de dos centros quirales.  
 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,32, 7,30, 7,22 y 7,19 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,97 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,85-6,65 (m, 1H), 4,10-3,90 (s, 1H, NH), 3,30-2,85 (m, 2H, NCHMe, CHMe), 2,85-2,50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,02 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,94, 1,92 y 1,91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,65-1,50 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,50-1,33 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,22, 1,21, 1,20 y 1,19 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,10-

10 0,75 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  
 RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 151,67 (151,57), 145,58 (145,33, 145,20), 143,10 (143,00, 142,89), 141,62 (141,12), 134,08 (133,04), 132,84 (132,70, 136,60), 132,50 (132,08), 129,54, 121,52 (121,16), 119,96 (119,71), 117,04 (116,71), 47,90 (47,78), 46,29 (46,10), 31,05 (30,53), 28,02 (28,67), 23,37 (23,07), 15,22 (15,04), 14,87 (14,02, 14,21), 12,72 (12,67) ppm.

#### <Ejemplo i-5> Síntesis de precursor D-5

15 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en la síntesis del compuesto D-1 en el Ejemplo i-1, a excepción de que se usaron el compuesto C-3 y tetrahidroquinaldina en lugar del compuesto C-1 y tetrahidroquinolina, para proporcionar un compuesto precursor D-5. El rendimiento fue del 48 %.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del producto final, una determinada señal se dividió en un conjunto de cuatro señales en una relación de 1:1:1:1, como resultado de la dificultad de girar alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno y la isomería relacionada con la

20 existencia de dos centros quirales.  
 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,32, 7,29, 7,22 y 7,18 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,96 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,84-6,68 (m, 1H), 6,60 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 4,00-3,92 (s, 1H, NH), 3,30-2,90 (m, 2H, NCHMe, CHMe), 2,90-2,55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,94, 1,91 y 1,89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,65-1,54 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,54-1,38 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,23, 1,22 y 1,20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,00-

25 0,75 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  
 RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 151,51, 145,80, 145,64, 145,45, 144,40, 144,22, 143,76, 143,03, 142,91, 139,78, 139,69, 139,52, 133,12, 132,74, 132,52, 132,11, 129,59, 121,52, 121,19, 120,75, 120,47, 119,87, 119,69, 116,99, 116,76, 47,90, 47,77, 46,43, 46,23, 32,55, 30,98, 30,51, 27,95, 27,67, 23,67, 23,31, 23,06, 16,52, 15,01, 14,44, 14,05 ppm.

#### (ii) Síntesis del compuesto de metal de transición

##### 30 < Ejemplo ii-1> Síntesis del compuesto de metal de transición E-1

En una caja seca, el compuesto D-1 (0,10 g, 0,36 $^\circ$ mmol) sintetizado en el Ejemplo i-1 y éter dimetílico se pusieron en un matraz de fondo redondo y se enfriaron hasta a -30  $^\circ\text{C}$ . Se añadió gradualmente N-butil litio (solución 2,5 M en hexano, 0,2 g, 0,71 $^\circ$ mmol) al matraz con agitación para activar la reacción a -30  $^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Calentado hasta la temperatura ambiente, el matraz se agitó durante más de 3 horas para la reacción. Después de enfriarse de nuevo a -30  $^\circ\text{C}$ , al matraz se le añadieron metal litio (solución 1,6 M en éter dietílico, 0,33 g, 0,71 $^\circ$ mmol) y después  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DME}$  (DME: dimetoxietano, 10 g, 0,36 $^\circ$ mmol). El matraz, mientras se calentaba hasta la temperatura ambiente, se agitó durante 3 horas y después se le retiró el disolvente usando una línea de vacío. Se usó pentano para extraer el compuesto. La retirada del disolvente produjo 0,085 g del compuesto final en forma de un polvo de color marrón (rendimiento del 60 %).

40 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,09 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,91 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,81 (t, J = 7,2 Hz, 1H), 6,74 (s, 2H), 4,55 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 4,38 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 2,50-2,30 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,20 (s, 3H), 1,68 (s, 3H), 1,68 (quinteto, J = 5,2 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 0,72 (s, 3H, TiMe), 0,38 (s, 3H, TiMe) ppm.  
 RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 161,46, 142,43, 140,10, 133,03, 130,41, 129,78, 127,57, 127,34, 121,37, 120,54, 120,51, 120,34, 112,52, 58,50, 53,73, 49,11, 27,59, 23,27, 13,19, 13,14 ppm.

##### 45 <Ejemplo ii-2> Síntesis del compuesto de metal de transición E-2

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en la síntesis del compuesto E-1 en el Ejemplo ii-1, a excepción de que se usó el compuesto D-2 en lugar del compuesto D-1, para proporcionar un compuesto de metal de transición E-2. El rendimiento fue del 53 %.

50 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,10 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,91 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,81 (t, J = 7,2 Hz, 1H), 4,58 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 4,42 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 2,50-2,38 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,32 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 2,00 (s, 3H), 1,71 (s, 3H), 1,67 (quinteto, J = 5,2 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 0,72 (s, 3H, TiMe), 0,38 (s, 3H, TiMe) ppm.

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 161,58, 141,36, 138,41, 137,20, 132,96, 129,70, 127,53, 127,39, 126,87, 121,48, 120,37, 120,30, 113,23, 56,50, 53,13, 49,03, 27,64, 23,34, 14,21, 13,40, 12,99, 12,94 ppm. Cálculo anal. ( $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NSTi}$ ): C, 68,56; H, 7,06; N, 3,63. Encontrado: C, 68,35 H, 7,37 N, 3,34 %.

##### 55 <Ejemplo ii-3> Síntesis del compuesto de metal de transición E-3

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en la síntesis del compuesto E-1 en el Ejemplo ii-1, a excepción de que se usó el compuesto D-3 en lugar del compuesto D-1, para proporcionar un

compuesto de metal de transición E-3. El rendimiento fue del 51 %. El producto final se identificó como una mezcla 1:1 (la dirección del radical cíclico tiofeno a la dirección del radical metilo en tetrahidroquinolina).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,11 y 7,08 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,96 y 6,95 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,82 y 6,81 (t,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,77 y 6,76 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,74 y 6,73 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 5,42 (m, 1H, NCH), 2,75-2,60 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,45-2,25 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,24 y 2,18 (s, 3H), 1,73 y 1,63 (s, 3H), 1,85-1,50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,17 y 1,15 (d,  $J = 4,8$  Hz, 3H), 0,76 y 0,70 (s, 3H, TiMe), 0,42 y 0,32 (s, 3H, TiMe) ppm.

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 159,58, 159,28, 141,88, 141,00, 139,63, 138,98, 134,45, 130,85, 130,50, 129,59, 129,50, 129,47, 127,23, 127,20, 127,17, 127,11, 120,77, 120,70, 120,40, 120,00, 119,96, 119,91, 118,76, 118,57, 113,90, 110,48, 59,61, 56,42, 55,75, 51,96, 50,11, 49,98, 27,41, 27,11, 21,89, 20,09, 19,67, 12,94, 12,91, 12,65 ppm.

#### 10 <Ejemplo ii-4> Síntesis del compuesto de metal de transición E-4

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en la síntesis del compuesto E-1 en el Ejemplo ii-1, a excepción de que se usó el compuesto D-4 en lugar del compuesto D-1, para proporcionar un compuesto de metal de transición E-4. El rendimiento fue del 57 %. El producto final se identificó como una mezcla 1:1 (la dirección del radical cíclico tiofeno a la dirección del radical metilo en tetrahidroquinolina).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,12 y 7,10 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,96 y 6,94 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,82 y 6,81 (t,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 5,45 (m, 1H, NCH), 2,75-2,60 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,45-2,20 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,34 y 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 1,97 (s, 3H), 1,75 y 1,66 (s, 3H), 1,85-1,50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,20 (d,  $J = 6,8$  Hz, 3H), 0,76 y 0,72 (s, 3H, TiMe), 0,44 y 0,35 (s, 3H, TiMe) ppm.

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 160,13, 159,86, 141,33, 140,46, 138,39, 137,67, 136,74, 134,83, 131,48, 129,90, 129,78, 127,69, 127,65, 127,60, 127,45, 126,87, 126,81, 121,34, 121,23, 120,21, 120,15, 119,15, 118,93, 114,77, 111,60, 57,54, 55,55, 55,23, 51,73, 50,43, 50,36, 27,83, 27,67, 22,37, 22,31, 20,53, 20,26, 14,29, 13,51, 13,42, 13,06, 12,80 ppm.

#### <Ejemplo ii-5> Síntesis del compuesto de metal de transición E-5

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en la síntesis del compuesto E-1 en el Ejemplo ii-1, a excepción de que se usó el compuesto D-5 en lugar del compuesto D-1, para proporcionar un compuesto de metal de transición E-5. El rendimiento fue del 57 %. El producto final se identificó como una mezcla 1:1 (la dirección del radical cíclico tiofeno a la dirección del radical metilo en tetrahidroquinolina).

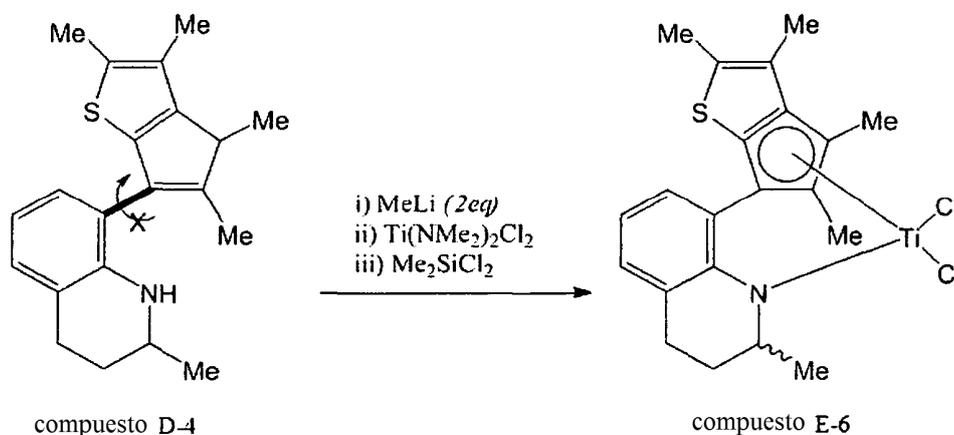
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,12 y 7,09 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,96 y 6,94 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,82 y 6,80 (t,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,47 y 6,46 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 6,45 y 6,44 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 5,44 (m, 1H, NCH), 2,76-2,60 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,44-2,18 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,28 y 2,22 (s, 3H), 2,09 (s, 3H), 1,74 y 1,65 (s, 3H), 1,88-1,48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,20 y 1,18 (d,  $J = 7,2$  Hz, 3H), 0,77 y 0,71 (s, 3H, TiMe), 0,49 y 0,40 (s, 3H, TiMe) ppm.

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 159,83, 159,52, 145,93, 144,90, 140,78, 139,93, 139,21, 138,86, 135,26, 131,56, 129,69, 129,57, 127,50, 127,46, 127,38, 127,24, 121,29, 121,16, 120,05, 119,96, 118,90, 118,74, 117,99, 117,74, 113,87, 110,38, 57,91, 55,31, 54,87, 51,68, 50,27, 50,12, 34,77, 27,58, 27,27, 23,10, 22,05, 20,31, 19,90, 16,66, 14,70, 13,11, 12,98, 12,68 ppm.

#### <Ejemplo ii-6> Síntesis del compuesto de metal de transición E-6

El compuesto de metal de transición E-6 se sintetizó de acuerdo con el siguiente Esquema 3.

[Esquema 3]



Se añadió metil litio (1,63 g, 3,55 $^{\circ}$ mmol, solución 1,6 M en éter dietílico) gota a gota a una solución en éter dietílico (10 ml) que contenía el compuesto D-4 (0,58 g, 1,79 $^{\circ}$ mmol). La solución se agitó durante una noche a la temperatura ambiente y se enfrió hasta -30  $^{\circ}$ C. Después, se añadió  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  (0,37 g, 1,79 $^{\circ}$ mmol) de una sola vez. Después de una agitación de 3 horas, a la solución se le retiró todo el disolvente con una bomba de vacío. El sólido obtenido de este modo se disolvió en tolueno (8 ml) y se añadió  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (1,16 g, 8,96 $^{\circ}$ mmol) a la solución. La solución se

agitó a 80 °C durante 3 días y el disolvente se retiró con una bomba de vacío para obtener un compuesto sólido de color rojizo (0,59 g, rendimiento del 75 %). El espectro de RMN <sup>1</sup>H mostró la existencia de dos compuestos estereoestructurales en una relación de 2:1.

5 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,10 (t, J = 4,4 Hz, 1H), 6,90 (d, J = 4,4 Hz, 2H), 5,27 y 5,22 (m, 1H, NCH), 2,54-2,38 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2,20-2,08 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2,36 y 2,35 (s, 3H), 2,05 y 2,03 (s, 3H), 1,94 y 1,93 (s, 3H), 1,89 y 1,84 (s, 3H), 1,72-1,58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,36-1,28 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,17 y 1,14 (d, J = 6,4, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 162,78, 147,91, 142,45, 142,03, 136,91, 131,12, 130,70, 130,10, 128,90, 127,17, 123,39, 121,33, 119,87, 54,18, 26,48, 21,74, 17,28, 14,46, 14,28, 13,80, 13,27 ppm.

### **(iii) Preparación de polipropileno**

10 La reacción de polimerización individual se realizó en un autoclave hermético usando cantidades necesarias de un disolvente, un compuesto cocatalizador y monómeros, y después un compuesto de metal de transición.

Después de la finalización de la polimerización, el producto polimérico se midió con respecto al peso molecular y la distribución del peso molecular mediante CEM (cromatografía de exclusión molecular) (instrumento: PL-GPC220 suministrado por Agilent) y el punto de fusión mediante CDB (calorimetría diferencial de barrido) (instrumento: Q200 suministrado por TA Instruments).

15 La isotacticidad (Pentad, I.I, mmmm) del polipropileno se analizó mediante RMN <sup>13</sup>C (Espectrómetro Avance 400 suministrado por Bruker) a 100 °C usando el producto de polipropileno disuelto en triclorobenceno y benceno-d<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Los resultados de las medidas se presentan en la Tablas.

#### **<Ejemplo iii-1>**

20 Se purgó un autoclave (capacidad: 2 l, acero inoxidable) con nitrógeno a la temperatura ambiente y se llenó con aproximadamente 40 ml de una solución en tolueno (que contenía el 10 % en peso de metilaluminoxano en tolueno, 6 mmol de Al, suministrada por Albemarle). Después, se añadieron 500 g de propileno, y la solución resultante se calentó a 70 °C. Posteriormente, una solución (1,5 ml, 3,0 μmol de Ti) del compuesto de metal de transición E-6 del Ejemplo ii-6 disuelto en tolueno se añadió al autoclave y después se sometió a reacción de polimerización durante una hora.

25 Después de la finalización de la reacción de polimerización, la solución resultante se enfrió a la temperatura ambiente y se retiró el propileno adicional. El producto polimérico obtenido de este modo se recogió y se secó en un horno de vacío a 80 °C durante al menos 4 horas para proporcionar polipropileno (137,9 g).

#### **<Ejemplo iii-2>**

30 Un autoclave (capacidad: 2 l, acero inoxidable) se purgó con nitrógeno a la temperatura ambiente y se llenó con 900 ml de n-hexano. Después, se añadieron aproximadamente 13,3 ml de una solución en tolueno (que contenía el 10 % en peso de metilaluminoxano en tolueno, 20 mmol de Al, suministrada por Albemarle) y 100 g de propileno secuencialmente. La solución resultante se calentó a 70 °C. Posteriormente, una solución (5 ml, 10,0 μmol de Ti) del compuesto de metal de transición E-6 del Ejemplo ii-6 disuelto en tolueno se añadió al autoclave y después se sometió a reacción de polimerización durante una hora.

35 Después de la finalización de la reacción de polimerización, la solución resultante se enfrió a la temperatura ambiente y se retiró el propileno adicional. El producto polimérico obtenido de este modo se recogió y se secó en un horno de vacío a 80 °C durante al menos 4 horas para proporcionar polipropileno (55,5 g).

#### **<Ejemplo iii-3>**

40 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-2, a excepción de que la reacción de polimerización se realizó a 180 °C durante 15 minutos para proporcionar polipropileno (35,6 g).

#### **<Ejemplo comparativo iii-1>**

45 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usó dicloruro de bisindenilcirconio (Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, suministrado por Strem) se utilizó como catalizador en lugar del compuesto de metal de transición E-6 del Ejemplo ii-6, para proporcionar polipropileno (40 g).

#### **<Ejemplo comparativo iii-2>**

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usó dicloruro de etilenbisindenilcirconio racémico (suministrado por Strem) como catalizador en lugar del compuesto de metal de transición E-6 del Ejemplo ii-6, para proporcionar polipropileno (80 g).

50

[Tabla 1]

	Ejemplo iii-1	Ejemplo iii-2	Ejemplo iii-3	Ejemplo comparativo iii-1	Ejemplo comparativo iii-2
Actividad catalítica (kg-PP)/ (mmol-Ti)(horas)	46,0	5,55	14,2	13,3	26,7
Pm ( $\times 10^3$ )	349	186	102	5,2	30,3
Distribución de peso molecular (Pm/Pn)	5,25	3,02	4,01	2,65	2,63
Punto de fusión ( C)	N/A	N/A	N/A	N/A	130,6
I.I. (% mmmm)	9,6	7,7	6,4	7,2	78,2
Densidad (g/ml)	0,850	0,864	0,860	N.O.	N.O.
(Nota: N.O. - imposible medir la propiedad para el polímero con dificultad de preparar un espécimen de prensado debido a la característica de la propiedad.)					

Como puede verse a partir de la Tabla 1, se obtuvo un polipropileno con peso molecular mayor y ningún punto de fusión cuando se polimerizó un monómero de propileno usando el catalizador de la presente invención como en los Ejemplos iii-1, iii-2, y iii-3, en lugar de usar el compuesto de metal de transición convencional como en el Ejemplo Comparativo iii-1 y iii-2.

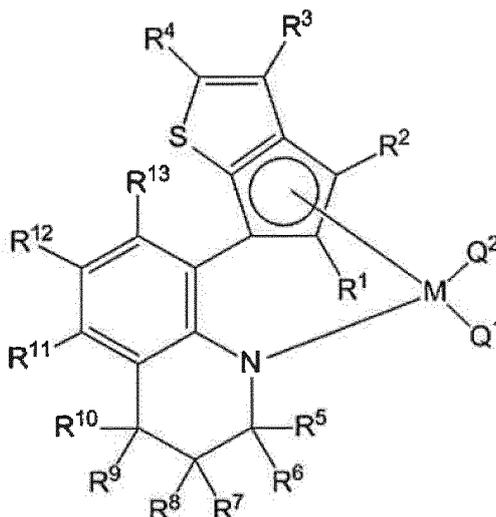
5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un polipropileno, que comprende:

polimerizar un monómero de propileno en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



5 en la que M es titanio (Ti);  
 Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> son independientemente halógeno, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter;  
 10 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter; y  
 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son independientemente hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> con o sin un grupo acetal, cetal o éter.

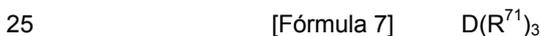
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que  
 15 Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> son independientemente metilo o cloro;  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o metilo; y  
 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son independientemente hidrógeno.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que al menos uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es metilo; y R<sup>5</sup> es metilo.

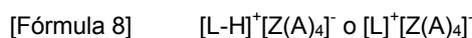
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende adicionalmente al menos un  
 20 compuesto cocatalizador seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 6, 7 u 8:



en la que R<sup>61</sup> es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con halógeno; y  
 a es un número entero de 2 o superior,



en la que D es aluminio (Al) o boro (B); y R<sup>71</sup> es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con halógeno,



30 en la que L es un ácido de Lewis neutro o catiónico;  
 Z es un elemento del Grupo 13; y  
 A es independientemente un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que en la fórmula 6,  $R^{61}$  es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo; en la fórmula 7, D es de aluminio y  $R^{71}$  es metilo o isobutilo; o D es boro y  $R^{71}$  es pentafluorofenilo; y en la fórmula 8,  $[L-H]^+$  es un catión dimetilalaninio,  $[Z(A)_4]^-$  es  $[B(C_6F_5)_4]^-$  y  $[L]^+$  es  $[(C_6H_5)_3C]^+$ .
- 5 6. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que el contenido del compuesto cocatalizador se proporciona de manera que la relación molar de un metal en el compuesto cocatalizador con respecto a un mol de un metal de transición en el compuesto de metal de transición de fórmula 1 es de 1:1 a 1:100.000.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende el compuesto de metal de transición de fórmula 1 unido a al menos un soporte seleccionado entre el grupo que consiste en  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$ ,  $ThO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $SiO_2-MgO$ ,  $SiO_2-TiO_2$ ,  $SiO_2-V_2O_5$ ,  $SiO_2-CrO_2O_3$ ,  $SiO_2-TiO_2-MgO$ , bauxita, zeolita, almidón y ciclodextrina.
- 10 8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la polimerización se realiza en condiciones de -50 a 500 °C y de 101,325 a 303.975 kPa (de 1 a 3.000 atm).
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polipropileno tiene un peso molecular promedio en peso de 20.000 a 1.000.000; y una densidad de 0,8 a 0,9 g/ml.
- 15 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polipropileno tiene una isotacticidad (Pentad I.I, mmmm) del 5 al 20 %.