

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 120**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2011 PCT/EP2011/073925**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12089652**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011 E 11805043 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2658860**

54 Título: **Alquil-arenos de metal y procesos para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

27.12.2010 IT MI20102400

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

13.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAMPALONI, GUIDO;
RENILI, FILIPPO;
SOMMAZZI, ANNA;
MARCHETTI, FABIO;
MASI, FRANCESCO y
POLESELLO, MARIO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 659 120 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

Alquil-arenos de metal y procesos para la preparación de los mismos

La presente invención se refiere a un alquil-areno de metal.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un alquil-areno de metal que comprende al menos un átomo de halógeno.

La presente invención también se refiere a una solución o a un aceite que comprende dicho alquil-areno de metal.

Además, la presente invención también se refiere a procesos para la preparación de dicho alquil-areno de metal, así como de dicha solución o de dicho aceite que comprende dicho alquil-areno de metal.

10 Dicho alquil-areno de metal puede usarse ventajosamente para la preparación de componentes catalíticos sólidos para la (co)polimerización de α -olefinas.

Los arenos de metal que comprenden al menos un átomo de halógeno son conocidos en la literatura.

15 Como se especifica, por ejemplo, en el artículo de Calderazzo F. et al. "Arene Derivatives of Zirconium (II) and Hafnium (II), publicado en "Journal of the Chemical Society Dalton Transactions" (1990), páginas 1813-1817, o por Pampaloni G. en la revisión "Aromatic hydrocarbons as ligand. Recent advances in the synthesis, the reactivity and the applications of bis(η^6 -areno) complexes", publicado en "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 402-419, es posible obtener arenos de metal que comprenden al menos un átomo de halógeno, en el que el metal está presente en un estado de oxidación bajo (por ejemplo, en el estado bivalente), por medio de una reacción que proporciona la reducción según Fischer-Hafner de un haluro de metal que tiene la fórmula general MX_4 , donde M es un átomo de titanio, zirconio o hafnio y X es un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, yodo, por medio del sistema Al/AIX_3 metal aluminio/haluro de aluminio, en donde X es un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, yodo, según a la siguiente ecuación:



25 Los arenos de metal solubles en el medio de reacción, o sistemas bifásicos en los que hay una fase más pesada y altamente coloreada, que contienen sustancialmente el areno de metal completo, y una fase superpuesta ligeramente coloreada en la que solo están presentes trazas de dicho areno de metal, pueden obtenerse dependiendo de las relaciones molares entre el aluminio presente en el compuesto AIX_3 y el metal presente en el compuesto MX_4 , y/o el tipo de areno utilizado en la reacción mencionada anteriormente.

Los arenos de titanio que tienen fórmula general:



30 en donde X es un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, yodo, generalmente son solubles en el medio de reacción y pueden aislarse fácilmente de dicho medio de reacción mediante cristalización, mientras que los arenos de zirconio tienen fórmula general:



y arenos de hafnio que tienen fórmula general:



en donde X es un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, yodo, forman aceites a partir de los cuales es difícil aislar dichos arenos de zirconio y/o arenos de hafnio. Además, es difícil usar dichos aceites como tales, en particular en la preparación de componentes de catalizador sólidos.

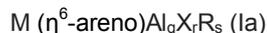
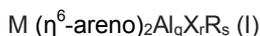
En la técnica conocida mencionada anteriormente, no se menciona la posibilidad de obtener alquil-arenos de metal.

40 El solicitante ha considerado el problema de encontrar alquil-arenos de metal que pueden aislarse del medio de reacción (por medio de precipitación en un disolvente orgánico, por ejemplo) o, en cualquier caso, capaces de formar soluciones o aceites que comprenden dichos alquil-arenos de metal que pueden usarse como tales, en particular para la preparación de componentes catalíticos sólidos para la (co)polimerización de α -olefinas.

45 El solicitante ahora ha encontrado alquil-arenos de metal con el metal en el estado bivalente, que comprende al menos un átomo de halógeno, que se puede aislar del medio de reacción (por medio de precipitación en un disolvente orgánico, por ejemplo), o capaz de formar soluciones o aceites que comprenden dichos alquil-arenos de metal que pueden usarse como tales. Dichos alquil-arenos de metal, así como dichas soluciones o dichos aceites que comprenden dichos alquil-arenos de metal, se pueden usar ventajosamente para la preparación de componentes catalíticos sólidos para la (co)polimerización de α -olefinas.

ES 2 659 120 T3

Un objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I) o (Ia):



5 donde:

- M representa zirconio (Zr), hafnio (Hf) o mezclas de los mismos, preferentemente zirconio;

- areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁-C₆ lineales o ramificados, o mezclas de los mismos;

- X representa un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro;

10 - R representa un grupo alquilo C₁-C₁₅ lineal o ramificado;

- q es un número que varía de 2 a 6, preferentemente 3 para un alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I), 2 para un alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (Ia);

- r es un número que varía de 1 a 20, preferentemente 9 para un alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I), 6 para un alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (Ia);

15 - s es un número que varía de 1 a 6, preferentemente 2.

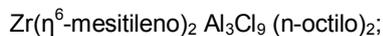
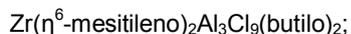
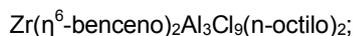
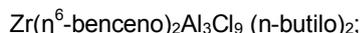
Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos incluyen siempre los extremos, a menos que se especifique lo contrario.

Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, los términos "mol" y "relación molar" se usan tanto para compuestos que consisten en moléculas como para átomos e iones, omitiendo para este último el término átomo en gramo o relación atómica, incluso si científicamente es más correcto.

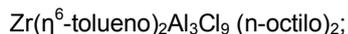
20 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, en el alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I) o (Ia), dicho areno puede seleccionarse entre: benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), hexametilbenceno, o mezclas de los mismos. Benceno, tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno) son preferentes.

25 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, en el alquil-areno metálico que tiene la fórmula general (I) o (Ia), dicho grupo R se puede seleccionar entre: etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, iso-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-tridecilo. Se prefieren etilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, n-pentilo, n-octilo, n-tridecilo.

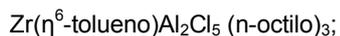
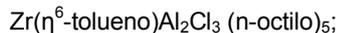
30 Los ejemplos específicos del alquil-areno metálico que tienen la fórmula general (I) o (Ia) objeto de la presente invención son:



35 $\text{Zr}(\eta^6\text{-tolueno})_2\text{Al}_3\text{Cl}_9 \text{ (butilo)}_2;$



40 $\text{Zr}(\eta^6\text{-benceno})\text{Al}_2\text{Cl}_4 \text{ (n-octilo)}_4;$



- Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₄ (n-octilo)₄;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₆ (n-octilo)₂;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₃ (n-octilo)₅;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₅ (n-octilo)₃;
 5 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₄ (n-octilo)₄;
 Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₆ (n-butilo)₂;
 Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₆ (iso-butilo)₂;
 Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₃ (n-butilo)₅;
 Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₅ (n-butilo)₃;
 10 Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₄ (n-butilo)₄;
 Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₄ (etilo)₄;
 Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₆ (n-butilo)₂;
 Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₃ (n-butilo)₅;
 Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₅ (n-butilo)₃;
 15 Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₄ (n-butilo)₄;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₆ (n-butilo)₂;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₆ (sec-butilo)₂;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₆ (iso-butilo)₂;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₆ (n-pentilol)₂;
 20 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₆ (etilo)₂;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₃ (n-butilo)₅;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₅ (n-butilo)₃;
 Zr(η^6 -mesitileno)Al₂Cl₄ (n-butilo)₄.

25 En un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de un alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I) o (Ia) que comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

(i) al menos un haluro de metal que tiene la fórmula general (II):

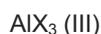


donde:

- 30 - M representa zirconio (Zr), hafnio (Hf) o mezclas de los mismos, preferentemente zirconio;
 - X representa un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro;

(ii) aluminio metálico;

(iii) opcionalmente, al menos un haluro de aluminio que tiene la fórmula general (III):



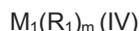
35 donde:

X representa un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, yodo, preferentemente cloro;

(iv) al menos un areno;

(v) al menos un agente alquilante seleccionado de:

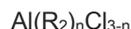
- alquilos de metal que tienen la fórmula general (IV):



donde:

5 - M_1 representa aluminio, magnesio, zinc, litio; R_1 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} , preferentemente C_1 - C_{18} , lineal o ramificado; m es 1, 2 o 3;

- cloruros de alquilo de aluminio que tienen la fórmula general (V):



donde R_2 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} , preferentemente C_1 - C_{18} , lineal o ramificado; n es 1 o 2.

10 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho areno se puede seleccionar entre: benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), hexametilbenceno o mezclas de los mismos. Se prefieren benceno, tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno) o mezclas de los mismos.

15 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dichos alquilos de metal pueden seleccionarse entre: n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, iso-butil-litio, n-pentil-litio, tri-etil-aluminio, tri-iso-butil-aluminio, tri-octil-aluminio, butil-octil-magnesio, o mezclas de los mismos.

20 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dichos cloruros de alquilaluminio pueden seleccionarse entre: cloruro de di-etil-aluminio, dicloruro de mono-etil-aluminio, dicloruro de n-octilaluminio, cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-isobutil-aluminio, dicloruro de isobutil-aluminio, sesquicloruro de etilaluminio o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho proceso puede llevarse a cabo operando con una relación molar entre el aluminio presente en el haluro de aluminio que tiene la fórmula general (III) y el metal presente en el haluro de metal que tiene la fórmula general (II), que varía de 1 a 4, preferentemente de 1,5 a 3.

25 De acuerdo con una realización preferente adicional de la presente invención, dicho proceso se puede llevar a cabo operando con una relación molar, entre el metal presente en los alquilos de metal que tienen la fórmula general (IV) y el metal presente en el haluro de metal que tiene la fórmula general (II), que varía de 0,5 a 10, preferentemente de 1 a 2.

30 De acuerdo con una realización preferente adicional de la presente invención, dicho proceso puede llevarse a cabo operando con una relación molar, entre el aluminio presente en los cloruros de alquilaluminio que tienen la fórmula general (V) y el metal presente en el haluro de metal que tiene fórmula general (II), que varía de 1 a 6, preferentemente de 2 a 3.

35 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho proceso se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente de hidrocarburo alifático o aromático tal como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, mezclas de hexanos, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, benceno, tolueno, xileno, 1,3,5, -trimetilbenceno (mesitileno).

40 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho proceso puede llevarse a cabo a una temperatura que varía desde la temperatura ambiente (20-25°C) y la temperatura de reflujo de la suspensión obtenida poniendo los componentes anteriormente mencionados (i), (ii), (iv), (v), y opcionalmente (iii) en contacto, preferentemente a la temperatura de reflujo de la suspensión obtenida poniendo en contacto los componentes mencionados anteriormente.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho proceso se puede llevar a cabo durante un tiempo que varía de 1 hora a 10 horas, preferentemente de 1,5 horas a 8 horas.

45 Al final del proceso anterior, la precipitación del alquil-areno de metal puede obtenerse en forma de un sólido (por ejemplo, por medio de un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano), o una solución que incluye dicho alquil-areno de metal, o un aceite que comprende dicho alquil-areno de metal.

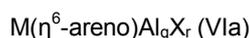
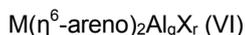
50 Un objeto adicional de la presente invención, por lo tanto, se refiere a una solución o un aceite, que comprende dicho alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I) o (Ia). Dicha solución y dicho aceite pueden filtrarse para eliminar el metal de aluminio en exceso. Como ya se ha especificado anteriormente, dicha solución y dicho aceite se pueden usar ventajosamente para la preparación de componentes sólidos de catalizador para la (co)polimerización de α -olefinas.

Alternativamente, dicho alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I) o (Ia), se puede obtener por medio de un proceso que comprende hacer reaccionar un areno de metal con al menos un agente alquilante.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere por lo tanto a un proceso para la preparación de un alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I) o (Ia) que comprende poner en contacto los siguientes componentes:

5

(i') al menos un areno de metal con fórmula general (VI) o (VIa):



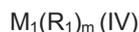
donde:

- 10 - M representa zirconio (Zr), hafnio (Hf) o mezclas de los mismos, preferentemente zirconio;
- areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁-C₆ lineales o ramificados, o mezclas de los mismos;
- X representa un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro;
- q es un número que varía de 2 a 6, preferentemente 3 cuando el areno de metal tiene la fórmula general (VI), 2 cuando el areno de metal tiene la fórmula general (VIa);
- 15 - r es un número que varía de 8 a 20, preferentemente 11 cuando el areno de metal tiene fórmula general (VI), 8 cuando el areno de metal tiene la fórmula general (VIa);

(ii') al menos un agente alquilante seleccionado de:

- alquilos de metal que tienen la fórmula general (IV):

20



en donde M₁ representa aluminio, magnesio, zinc, litio; R₁ representa un grupo alquilo C₁-C₂₀, preferentemente C₁-C₁₈, lineal o ramificado; m es 1, 2 o 3;

- cloruros de alquil aluminio con fórmula general (V):



25 donde R₂ representa un grupo alquilo C₁-C₂₀, preferentemente C₁-C₁₈, lineal o ramificado; n es 1 o 2.

El zirconio areno que tiene la fórmula general (VI) o (VIa) se puede obtener de acuerdo con procesos conocidos en la técnica, según lo descrito, por ejemplo, por Troyanov S. et al. en "Synthesis of arene Ti and Zr complexes and their reactivity towards air: Crystal structure of [(C₆H₃Me₃)₂Zr(AlCl₄)](Al₂Cl₇) y TiCl₃(OPh)", Journal of Organometallic Chemistry (1995), vol. 494, C4-C7; o en "The synthesis and crystal structure of the π-benzenezirconium (III) bromoaluminate complex {(μ₂-Br)₃[(η-C₆H₆)Zr(μ₂-Br)₂AlBr₂]} (Al₂Br₇)•2.5C₆H₆ and the π-benzene-zirconium(II) iodoaluminate complex [(η-C₆H₆)₂Zr(μ₂-I)₂AlI₂](A13I10)•0.5C₆H₆", Organometallic Chemistry in the USSR (1989), Vol. 2 (6), páginas 732-736; o en "The synthesis and crystal structure of the π-mesitylenozirconium(II) bromide complexes [(η⁶-C₆H₃Me₃)₂Zr(μ-Br)₂AlBr₂](Al₂Br₇) and [(η⁶-C₆H₃Me₃)₂Zr(μ-Br)₂AlBr₂](Al₃OBr₈)", Organometallic Chemistry in the USSR (1992), Vol. 5(5), páginas 527-530;

30 "Arene Complexes of Titanium and Zirconium in Low Oxidation States: Crystal Structures of β-(η⁶-C₆H₆)Ti(AlI₄)₂, [η⁶-(C₆Me₆)₃Zr₃Br₆](Al₂OBr₈) (Al₂Br₇) • C₆H₆, [η⁶-C₆H₃Me₃)₃Zr₃Br₆](Al₃OBr₈)₃, and [(η⁶-C₆H₆)₂Zr(AlBr₄)](Al₂Br₇)•2(C₆H₆), " Russian Journal of Coordination Chemistry (1997), Vol. 23, No. 12, páginas 836-843. Alternativamente, se puede obtener areno de zirconio que tiene la fórmula general (VI) o (VIa) de acuerdo con lo descrito por Calderazzo F. et al. en el artículo mencionado anteriormente, o por Pampaloni G. en la revisión mencionada anteriormente.

35

40

Dicho areno de zirconio que tiene la fórmula general (VI) o (VIa) se puede obtener, por ejemplo, poniendo los siguientes componentes en contacto, en las condiciones de reacción indicadas en los procedimientos anteriores: aluminio de metal, tricloruro de aluminio, tetracloruro de metal y el areno seleccionado. Dichos componentes pueden hacerse reaccionar a una temperatura que varía desde la temperatura ambiente (20°C a 25°C) y la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción obtenida poniendo en contacto dichos componentes. Al final de la reacción, puede obtenerse una suspensión que comprende dicho areno de metal, o un sistema bifásico (producto bruto de reacción) que puede filtrarse para eliminar el aluminio de metal inalterado en exceso, obteniéndose una solución a partir de la cual se separa dicho areno de metal en forma de un sólido, por ejemplo, mediante precipitación en un disolvente de hidrocarburo, preferentemente alifático (por ejemplo, n-heptano), o puede no filtrarse.

45

50

Para los fines de la presente invención y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "al menos un areno de metal que tiene la fórmula general (VI) o (VIa)" significa que se puede usar un areno de metal en forma sólida, o la suspensión, o el sistema bifásico (producto bruto de reacción), obtenido en el proceso de preparación de dicho areno de metal que tiene la fórmula general (VI) o (VIa) que contiene dicho areno de zirconio que tiene la fórmula general (VI) o (VIa).

El proceso anterior, que comprende poner en contacto los componentes (i') y (ii'), puede llevarse a cabo operando a una relación molar entre el metal presente en los alquilos de metal que tienen la fórmula general (IV) o el aluminio presente en los cloruros de aluminio que tienen la fórmula general (V) y el metal presente en el areno de metal que tiene la fórmula general (VI) o (VIa), que varía de 1 a 20, preferentemente de 1,2 a 15.

- El proceso anterior, que comprende poner en contacto los componentes (i') y (ii'), puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente de hidrocarburo alifático o aromático, seleccionado entre los descritos anteriormente y en las mismas condiciones de operación (es decir, temperatura, tiempo) indicadas anteriormente para el proceso que comprende poner en contacto los componentes (i), (ii), (iv), (v) y opcionalmente (iii). Al final de dicho proceso, la precipitación del alquil-areno de metal en forma sólida (por ejemplo, por medio de un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano), o una solución que comprende se puede obtener dicho alquil-alquileo de metal, o un aceite que comprende dicho alquil-areno de metal.

Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

20 EJEMPLOS

Reactivos y materiales

Los reactivos y materiales utilizados en los siguientes ejemplos de la invención se enumeran a continuación, junto con sus tratamientos previos opcionales y su productor:

- tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) (Aldrich, 99,9%): utilizado como tal;
- 25 - aluminio metálico (Al) (Carlo Erba RPE): polvo, utilizado como tal;
- tricloruro de aluminio anhidro ($AlCl_3$) (Fluka): utilizado como tal;
- mesitileno (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- benceno (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- n-butil-litio (Li^iBu) (Aldrich): solución 2,5 M en una mezcla de hexanos;
- 30 - sec-butil-litio (Li^sBu) (Aldrich): solución 1,4 M en ciclohexano;
- terc-butil-litio (Li^tBu) (Aldrich): solución 1,7 M en n-pentano;
- iso-butil-litio (Li^iBu) (Aldrich): solución 1,4 M en tolueno;
- n-pentil-litio (Li^n pentilo) solución 2,2 M en n-heptano;
- n-butil-n-octil-magnesio [$(n-C_4H_9)_{1,5}(n-C_8H_{17})_{0,5}Mg$] (Chemtura): solución al 20% en n-heptano;
- 35 - di-n-butil-magnesio [$(n-C_4H_9)_2Mg$] (Aldrich): solución 1 M en n-heptano;
- n-pentano (Carlo Erba, RPE): sometido a anhidricación por destilación sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- n-hexano (Carlo Erba, RPE): sometido a anhidricación por destilación sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- n-heptano (Carlo Erba, RPE): sometido a anhidricación por destilación sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- tri-octil-aluminio [$Al(n-octil)_3$] (Aldrich): utilizado como tal;
- 40 - tri-etil-aluminio [$Al(etil)_3$] (Schering AG): utilizado como tal;
- tri-iso-butil-aluminio [$Al(iso-butil)_3$] (Schering AG): utilizado como tal;
- dicloruro de n-octilaluminio (Akzo-Nobel): utilizado como tal;
- cloruro de di-etil-aluminio [$AlCl(etilo)_2$] (Chemtura, puro): utilizado como tal.

Se usaron los métodos de análisis y caracterización enumerados a continuación.

Análisis elemental

a) Determinación de Zr, Hf, Al, Mg

5 Para la determinación de la cantidad en peso de los metales Zr, Hf, Al y Mg, en los alquil-arenos de metal objeto de la presente invención, se pesó exactamente una alícuota que funcionaba en una caja seca bajo un flujo de nitrógeno de aproximadamente 30 mg - 50 mg de muestra, se colocaron en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml, junto con una mezcla de 1 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40%, 0,25 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 96% y 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) al 70%. El crisol se calentó en una placa, aumentando la temperatura hasta la aparición de humos sulfúricos blancos (aproximadamente 200°C). La mezcla así obtenida se enfrió a temperatura ambiente (20°C-25°C), se añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) a 70% y la mezcla se calentó luego hasta la aparición de humos. 10 Después de repetir la secuencia dos veces más, se obtuvo una solución límpida, casi incolora. Luego se añadieron en frío 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) y aproximadamente 15 ml de agua y la mezcla se calentó luego hasta 80°C durante aproximadamente 30 minutos. La muestra así preparada se diluyó con agua que tenía una pureza MilliQ hasta un peso de aproximadamente 50 g, se pesó exactamente, para obtener una solución en la que se llevó a cabo una determinación analítica instrumental usando un espectrómetro ICP-OES (plasma de detección óptica) Thermo 15 Optek IRIS Advantage Duo, en comparación con soluciones a una concentración conocida. Para este propósito, se preparó una curva de calibración para cada analito, dentro del intervalo de 0-10 ppm, midiendo soluciones que tienen un título conocido obtenido por dilución en peso de soluciones certificadas.

La solución de la muestra preparada como se describió anteriormente se diluyó de nuevo en peso para obtener concentraciones próximas a las utilizadas como referencia, antes de efectuar la detección espectrofotométrica. 20 Todas las muestras fueron preparadas por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los datos únicos de las pruebas por duplicado no difirieron en más del 2% con respecto a su valor promedio.

b) Determinación del cloro

Para este propósito, se pesaron exactamente muestras de los alquil -arenos de metal, objeto de la presente invención, aproximadamente 30 mg - 50 mg, en vasos de 100 ml en una caja seca bajo una corriente de nitrógeno. 25 Se añadieron 2 g de carbonato sódico (Na₂CO₃) y se añadieron 50 ml de agua MilliQ, fuera de la caja seca. La mezcla se llevó a punto de ebullición en una placa bajo agitación magnética durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, se añadió ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluido 1/5 hasta que la reacción se volvió ácida y la mezcla se tituló con nitrato de plata (AgNO₃) 0,1 N con un valorador potenciómetro.

c) Determinación del carbono e hidrógeno

30 La determinación del carbono y del hidrógeno en los alquil-arenos de metal, objeto de la presente invención, se llevó a cabo por medio de un analizador automático Carlo Erba Mod. 1106.

Espectroscopía UV-Vis

El análisis UV-Vis se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro de haz doble Perkin-Elmer Δ-19, con escaneo dentro del intervalo de 300 nm a 850 nm y resolución a 0,5 nm. Para este propósito, se disolvieron muestras de los alquil-arenos de metal, objeto de la presente invención, en un disolvente anhidro apropiado y se desgasificaron, a la 35 concentración molar deseada. Las soluciones examinadas (aproximadamente 3 ml) se introdujeron con la técnica Schlenk en atmósfera de nitrógeno o argón sometida a anhidricación en células con una trayectoria óptica de 1 cm modificada específicamente con una llave de paso rotaflow, para permitir la carga de la solución en una atmósfera inerte y también para asegurar un mejor sello y en consecuencia, minimizar los fenómenos de degradación por oxidación y/o hidrólisis. 40

EJEMPLO 1

Síntesis de Zr(η⁶-mesitileno) Al₂Cl₆ (n-butilo)₂ y aislamiento del compuesto sólido por reacción de tetracloruro de zirconio (ZrCl₄) y n-butillitio (LiⁿBu)

Una suspensión de ZrCl₄ (0,40 mg, 1,71 mmoles), Al (0,069 g, 2,56 mmoles) y AlCl₃ (0,68 g, 5,10 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 3 horas. El sistema se trató con LiⁿBu (1,4 ml de una solución 2,5 M en una mezcla de hexanos, 3,5 mmoles). La solución obtenida se filtró en un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 30 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 5 horas a aproximadamente 10°C, luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se 50 repitió por segunda vez y, después de la filtración del precipitado obtenido, se aislaron 510 mg (46%) de un sólido marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el sólido dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: ZrC₁₈H₃₃Al_{1,9}Cl_{6,2}.

El análisis UV-Vis (mesitileno) reveló las siguientes tres bandas: a 300 nm (débil), a 372 nm (intensa), a 540 nm (débil).

Dicho sólido también se caracterizó por medio de un espectro IR (reflectancia, estado sólido) que muestra las siguientes bandas: 2952 m, 2916 m, 2871 m, 1618 w, 1461 w, 1411 vw, 1376 w, 1340 vw, 1295 vw, 1267 vw, 1247 w, 1191 vw, 1080 w, 1027 vw, 999 vw, 961 vw.

5 Dicho sólido también se caracterizó por medio de ^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): 6,65 (s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$), 2,12 (s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$); 0.36, 0.93, 1.30, 1.40 (br, Bu) ppm.

Dicho sólido también se caracterizó por ^{13}C -RMN (400 MHz, C_6D_6): 138,1, 126,6 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$), 21.3 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$), 1,0, 3,7, 13,9, 30.2 (Bu) ppm.

EJEMPLO 2

10 Síntesis de $\text{Zr}(\eta^6\text{-mesitileno})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{sec-butilo})_2$ y aislamiento del compuesto sólido por reacción de tetracloruro de zirconio (ZrCl_4) y sec-butil-litio (Li^sBu)

15 Una suspensión de ZrCl_4 (0,43 g, 1,84 mmoles), Al (0,075 g, 2,78 mmoles) y AlCl_3 (0,75 mg, 5,62 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 3 horas. El sistema se trató con Li^sBu (2,6 ml de una solución 1,4 M de ciclohexano, 3,64 mmoles). La solución obtenida se filtró en un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 30 ml de n-pentano frío. La suspensión se dejó bajo agitación durante 5 horas a aproximadamente 10°C , luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración del precipitado obtenido, se aislaron 458 mg (43%) de un sólido marrón. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el sólido dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $\text{ZrAl}_2\text{Cl}_{6,1}\text{C}_{17}\text{H}_{30}$.

20 El análisis UV-Vis (mesitileno) reveló las siguientes tres bandas: a 308 nm (débil), a 374 nm (intenso), a 526 nm (débil).

EJEMPLO 3

Síntesis de $\text{Zr}(\eta^6\text{-mesitileno})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{n-butilo})_2$ y aislamiento del compuesto sólido por reacción de tetracloruro de zirconio (ZrCl_4) y terc-butil-litio (Li^tBu)

25 Una suspensión de ZrCl_4 (0,44 g, 1,88 mmoles), Al (0,076 g, 2,82 mmoles) y AlCl_3 (0,76 g, 5,70 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 3 horas. El sistema se trató con Li^tBu (2,2 ml de una solución 1,7 M en n-pentano, 3,74 mmoles). La solución obtenida se filtró en un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 30 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 5 horas a aproximadamente 10°C , luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración del precipitado obtenido, se aislaron 551 mg (49%) de un sólido marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el sólido dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $\text{ZrAl}_2\text{Cl}_{6,1}\text{C}_{17}\text{H}_{30}$.

35 El análisis UV-Vis (mesitileno) reveló las siguientes tres bandas: a 306 nm (débil), a 376 nm (intenso), a 542 nm (débil).

EJEMPLO 4

Síntesis de $\text{Zr}(\eta^6\text{-mesitileno})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{n-pentilo})_2$ y aislamiento del compuesto sólido por reacción de tetracloruro de zirconio (ZrCl_4) y n-pentil-litio ($\text{Li}^n\text{pentilo}$)

40 Una suspensión de ZrCl_4 (0,35 g, 1,50 mmoles), Al (0,060 g, 2,22 mmoles) y AlCl_3 (0,60 g, 4,50 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 3 horas. El sistema se trató con $\text{Li}^n\text{pentilo}$ (1,4 ml de una solución 2,2 M en n-heptano, 3,1 mmoles). La solución obtenida se filtró en un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 30 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 5 horas a aproximadamente 10°C , luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración del precipitado obtenido, se aislaron 512 mg (55%) de un sólido marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el sólido dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $\text{ZrAl}_{1,8}\text{Cl}_{5,9}\text{C}_{19}\text{H}_{35}$.

45 El análisis UV-Vis (mesitileno) reveló las siguientes tres bandas: a 298 nm (débil), a 380 nm (intenso), a 530 nm (débil).

EJEMPLO 5

50 Síntesis de $\text{Zr}(\eta^6\text{-mesitileno})\text{Al}_2\text{Cl}_{5,7}(\text{C}_{13}\text{H}_{27})$ y aislamiento del compuesto (aceite) por reacción de tetracloruro de zirconio (ZrCl_4) y magnesio n-butilo-n-octilo.

- Una suspensión de $ZrCl_4$ (5,64 g, 24,2 mmoles), Al (0,098 g, 36,30 mmoles) y $AlCl_3$ (9,7 g, 72,75 mmoles) en mesitileno (250 ml) se calentó hasta temperatura de reflujo durante 3 horas. El sistema se trató con n-butyl-n-octilo de magnesio (55,30 ml de una solución al 20% p/p en n-heptano, 48,4 mmoles). La solución obtenida se filtró en un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 100 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 5 horas a aproximadamente 10°C, luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración, la solución se evaporó al vacío obteniendo 10 g de un aceite marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el aceite dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $ZrAl_{1,9}Cl_{5,7}C_{22}H_{41}$
- 5 El análisis UV-Vis (mesitileno) reveló las siguientes bandas: 315 nm (débil), 415 nm (débil), 500 nm (débil).
- Dicho aceite también se caracterizó por medio del espectro IR (a.s.) que muestra las siguientes bandas: 2956 m, 2921 m, 2870 w, 2854 m, 1606 m, 1464 m, 1402 w, 1377 m, 1340 vw, 1295 vw, 1267 vw, 1247 vw, 1141 w, 1064 w, 1037 vw, 999 vw, 961 vw, 835 m, 772 m, 690 m, 674 w, 622 m, 500 w, 438 m, 369 vw, 310 w.

EJEMPLO 6

- 15 Síntesis de $Zr(\eta^6\text{-benceno})Al_2Cl_9$ (n-butilo)₂ y aislamiento del compuesto sólido por reacción de $Zr(\eta^6\text{-benceno})Al_3Cl_{11}$ y magnesio di-n-butilo
- Una solución de $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ (2,00 g, 2,78 mmoles) en benceno (100 ml) se trató con di-n-butilo de magnesio (6,00 ml de una solución 1 M en n-heptano, 6,00 mmoles) y se dejó en agitación durante 1 hora. La solución obtenida se filtró en un septo poroso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 50 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 8 horas a aproximadamente 10°C, luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración del precipitado obtenido, se aisló 1 g (47%) de un sólido marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el sólido dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $ZrAl_{2,9}Cl_{8,4}C_{21}H_{35}$
- 20 El análisis UV-Vis (benceno) reveló las siguientes bandas: 307 nm (débil), 413 nm (débil), 490 nm (débil).
- Dicho sólido también se caracterizó por medio del espectro IR (nujol) mostrando las siguientes bandas: 3083 m, 1606 m, 1525 m, 1324 w, 1064 w, 1037 vw, 999 vw, 884 vw, 788 m, 706 m, 690 m, 674 w, 622 m, 507 w, 494 w, 438 m, 369 vw, 310 w.

EJEMPLO 7

- 30 Síntesis de $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})Al_2Cl_6$ (n-octilo)₂ y aislamiento del compuesto (aceite) por reacción de tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) y dicloruro de n-octil aluminio
- Una suspensión de $ZrCl_4$ (3,8 g, 16,3 mmoles), Al (2,6 mg, 97,4 mmoles), dicloruro de n-octil aluminio (7,2 ml, 32,5 mmoles) en mesitileno (50 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 2 horas, bajo agitación. La solución obtenida se filtró en un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 40 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 8 horas a aproximadamente 10°C, luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración, el disolvente se eliminó por evaporación al vacío obteniendo 10 g de un aceite de color marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el aceite dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $ZrAl_{2,2}Cl_{6,7}C_{25}H_{47}$.
- 35 El análisis UV-Vis (mesitileno) reveló la siguiente banda: 520 nm.

EJEMPLO 8

- Síntesis de $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})Al_2Cl_6$ (etilo)₂ y aislamiento del compuesto sólido por reacción de tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) y aluminio tri-etilo [$Al(\text{etilo})_3$]
- 45 Una suspensión de $ZrCl_4$ (0,39 g, 1,67 mmoles), Al (0,067 g, 2,48 mmoles) y $AlCl_3$ (0,67 g, 5,02 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 3 horas. El sistema se trató con $Al(\text{etilo})_3$ (3,40 mmoles, $Al(\text{etilo})_3/Zr = 2$).
- La mezcla obtenida se filtró sobre un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 30 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 10 horas a aproximadamente 10°C, luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración del precipitado obtenido, se aislaron 153 mg (17%) de un sólido marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el sólido dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $ZrAl_{2,1}Cl_{6,2}C_{13}H_{22}$.
- 50

El análisis UV-Vis (dicloroetano) reveló una banda débil a 527 nm.

EJEMPLO 9

Síntesis de $Zr(\eta^6\text{-benceno})Al_2Cl_6(\text{iso-butilo})_2$ y aislamiento del compuesto sólido por reacción de tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) y aluminio tri-isobutilo [$Al(\text{iso-butilo})_3$]

- 5 Una suspensión de $ZrCl_4$ (0,47 g, 2,02 mmoles), Al (0,080 g, 2,96 mmoles) y $AlCl_3$ (0,8 g, 6,00 mmoles) en una mezcla de benceno/mesitileno (40/10 ml), se calentó hasta la temperatura de reflujo durante 3 horas. El sistema se trató con $Al(\text{iso-butilo})_3$ (4,10 mmoles, $Al(\text{iso-butilo})_3/Zr = 2$).

10 La mezcla obtenida se filtró sobre un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 30 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 10 horas a aproximadamente 10°C, luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración del precipitado obtenido, se aislaron 335 mg (28%) de un sólido marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el sólido dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $ZrAl_{2,1}Cl_{5,9}C_{17}H_{30}$.

- 15 El análisis UV-Vis (dicloroetano) reveló una banda a 529 nm.

EJEMPLO 10

Síntesis de $Zr(\eta^6\text{-benceno})Al_2Cl_6(\text{Oct})_2$ y aislamiento del compuesto sólido por reacción de tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) y aluminio tri-octilo [$Al(\text{octilo})_3$]

- 20 Una suspensión de $ZrCl_4$ (0,53 g, 2,27 mmoles), Al (0,092 g, 3,41 mmoles) y $AlCl_3$ (0,91 g, 6,82 mmoles) en una mezcla de benceno/mesitileno (40/10 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 3 horas. El sistema se trató con una solución al 25% de $Al(\text{octilo})_3$ en n-hexano (9,66 ml, 4,6 mmoles, $Al(\text{octilo})_3/Zr = 2$).

25 La solución obtenida se filtró en un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. El volumen del disolvente se redujo por evaporación a presión reducida y se añadieron 20 ml de n-pentano frío. La suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 5 horas a aproximadamente 10°C, luego se eliminó el disolvente por evaporación al vacío. La adición de n-pentano frío se repitió por segunda vez y, después de la filtración del precipitado obtenido, se aislaron 978 mg (65%) de un sólido marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo en el sólido dieron las siguientes proporciones atómicas elementales: $ZrAl_{2,1}Cl_{5,9}C_{17}H_{30}$.

El análisis UV-Vis (benceno) reveló una banda a 519 nm.

EJEMPLO 11

Preparación de una solución de $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})Al_2Cl_6(\text{iso-butilo})_2$ por reacción de una suspensión que comprende $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)_2$ con isobutil-litio (Li^iBu)

- 35 Una suspensión de $ZrCl_4$ (0,35 g, 1,50 mmoles), aluminio en forma de polvo (0,060 g, 2,22 mmoles) y $AlCl_3$ (0,60 g, 5,00 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 5 horas obteniendo una suspensión púrpura que comprende $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)_2$. La suspensión se trató con Li^iBu (2,2 ml de una solución 1,4 M en tolueno, 3,08 mmoles, $Li^iBu/Zr = 2$) obteniendo la formación de una fase sólida que consistía en aluminio en exceso y una solución marrón. Después de la filtración, la solución marrón obtenida se usó como tal para la preparación de un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas.

EJEMPLO 12

- 40 Preparación de una solución de $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})Al_2Cl_6(\text{etilo})_2$ por reacción de una suspensión que comprende $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)_2$ con tri-etil-aluminio [$Al(\text{etilo})_3$]

45 Una suspensión de $ZrCl_4$ (0,48 mg, 2,06 mmoles), aluminio en forma de polvo (0,08 g, 2,96 mmoles) y $AlCl_3$ (0,80 g, 6,00 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta temperatura de reflujo durante 5 horas obteniendo una suspensión púrpura que comprendía $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)_2$. La suspensión se trató con $Al(\text{etilo})_3$ (0,66 ml, 4,03 mmoles, $Al(\text{etilo})_3/Zr = 2$) observando solo una desaparición parcial de la fase líquida inferior de color púrpura. Al aumentar la cantidad de aluminio tri-etilo hasta una relación molar $Al(\text{etilo})_3/Zr = 10$, se observó la formación de una fase sólida que consistía en aluminio en exceso. Después de la filtración, la solución púrpura obtenida se usó como tal para la preparación de un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas.

EJEMPLO 13

- 50 Preparación de una solución de $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})Al_2Cl_6(\text{iso-butilo})_2$ por reacción de una suspensión que comprende $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)_2$ con tri-iso-butil-aluminio [$Al(\text{iso-butilo})_3$]

- 5 Una suspensión de $ZrCl_4$ (0,47 mg, 2,02 mmoles), aluminio en forma de polvo (0,08 g, 2,96 mmoles) y $AlCl_3$ (0,80 g, 6,00 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta reflujo durante 5 horas obteniendo una suspensión violeta que comprendía $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)_2$. La suspensión se trató con $Al(\text{iso-butilo})_3$ (4,00 mmoles $Al(\text{iso-butilo})_3/Zr = 2$) observando solo una desaparición parcial de la fase líquida de color púrpura inferior. Al aumentar la cantidad de tri-iso-butilo de aluminio hasta una relación molar $Al(\text{iso-butilo})_3/Zr = 5$, se observó la formación de una fase sólida que consistía en aluminio en exceso. Después de la filtración, la solución púrpura obtenida se usó como tal para la preparación de un componente catalizador sólido para la (co) polimerización de α -olefinas.

EJEMPLO 14

- 10 Preparación de una solución de $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})Al_2Cl_6(n\text{-octilo})_2$ por reacción de una suspensión que comprende $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)_2$ con tri-octil-aluminio [$Al(\text{tri-octilo})_3$]

- 15 Una suspensión de $ZrCl_4$ (0,42 g, 1,80 mmoles), aluminio en forma de polvo (0,07 g, 2,59 mmoles) y $AlCl_3$ (0,73 g, 5,47 mmoles) en mesitileno (40 ml), se calentó hasta la temperatura de reflujo durante 5 horas obteniendo una solución púrpura que comprendía $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)_2$. La suspensión se trató con una solución al 25% de $Al(\text{Octilo})_3$ en n-hexano (5,70 ml, 2,73 mmoles, $Al(\text{Octilo})_3/Zr = 1,5$) observando la formación de una fase sólida que consistía en aluminio en exceso. El sólido se recuperó por filtración y se lavó con mesitileno obteniendo un sólido gris que consistía sustancialmente en aluminio metálico. Después de la filtración, la solución púrpura obtenida se usó como tal para la preparación de un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas.

EJEMPLO 15

- 20 Preparación de una solución de $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)(\text{etilo})_4$ por reacción de tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) con cloruro de di-etil-aluminio [$AlCl(\text{etilo})_2$]

- 25 Una suspensión de $ZrCl_4$ (0,254 g, 1,80 mmoles), aluminio en forma de polvo (0,044 g, 1,63 mmoles) y [$AlCl(\text{etilo})_2$] (0,788 g, 6,54 mmoles) en benceno (40 ml), se calentó hasta la temperatura de reflujo durante 3 horas obteniendo una suspensión que comprendía una fase sólida que consistía en aluminio en exceso y una solución marrón que comprendía $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})(AlCl_4)(\text{etilo})_4$. El sólido se recuperó por filtración y se lavó con benceno obteniendo un sólido gris que consistía sustancialmente en metal aluminio. Después de la filtración, la solución marrón obtenida se usó como tal para la preparación de un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas.

X representa un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor, yodo;

(iv) al menos un areno;

(v) al menos un agente alquilante seleccionado de:

- alquilos de metal que tienen la fórmula general (IV):



donde:

- M_1 representa aluminio, magnesio, zinc, litio; R_1 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado; m es 1, 2 o 3;

- cloruros de alquilo de aluminio que tienen la fórmula general (V):



donde R_2 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado; n es 1 o 2.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, donde dicho proceso se lleva a cabo operando a una relación molar entre el aluminio presente en el haluro de aluminio que tiene la fórmula general (III) y el metal presente en el haluro de metal que tiene la fórmula general (II) de 1 a 4.

15 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la relación molar entre el metal presente en los alquilos de metal que tienen la fórmula general (IV) y el metal presente en el haluro de metal que tiene la fórmula general (II) varía de 1 a 10.

10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 7 a 9, en el que dicho proceso se lleva a cabo

20 a) operando a una relación molar entre el aluminio presente en los cloruros de alquilaluminio que tienen la fórmula general (V) y el metal presente en el haluro de metal que tiene la fórmula general (II), que varía de 1 a 6 y/o

b) en presencia de un disolvente de hidrocarburo alifático o aromático tal como n-pentano, n-hexano, mezclas de hexanos, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, benceno, tolueno, xileno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno).

11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 7 a 10, en el que dicho proceso se lleva a cabo

25 a) a una temperatura que varía desde 70°C hasta la temperatura de reflujo de la suspensión obtenida poniendo en contacto los componentes (i), (ii), (iv), (v) y opcionalmente (iii) anteriores, y/o

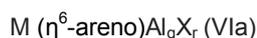
b) durante un tiempo que varía de 1 hora a 10 horas.

12. Una solución, o aceite, que comprende al menos un alquil-areno de metal que tiene la fórmula general (I) o (Ia) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6.

30 13. Uso de la solución o aceite de acuerdo con la reivindicación 12, para la preparación de componentes catalizadores sólidos para la (co) polimerización de α -olefinas.

14. Un proceso para la preparación de un alquil-areno de metal que tiene una fórmula general (I) o (Ia) que comprende poner en contacto los siguientes componentes:

(i') al menos un areno de metal que tiene la fórmula general (VI) o (VIa):



donde:

- M representa zirconio (Zr), hafnio (Hf) o mezclas de los mismos;

40 - areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C_1 - C_6 lineales o ramificados, o mezclas de los mismos;

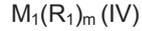
- X representa un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, flúor, yodo;

- q es un número que varía de 2 a 6;

- r es un número que varía de 8 a 20;

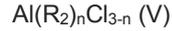
(ii') al menos un agente alquilante seleccionado de:

- alquilos de metal que tienen la fórmula general (IV):



5 en donde M_1 representa aluminio, magnesio, zinc, litio; R_1 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado; m es 1, 2 o 3;

- cloruros de alquilo de aluminio que tienen la fórmula general (V):



donde R_2 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado; n es 1 o 2.

10 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho proceso se lleva a cabo

a) operando a una relación molar entre el metal presente en los alquilos de metal que tienen la fórmula general (IV), o el aluminio presente en los cloruros de aluminio que tienen la fórmula general (V), y el metal presente en el areno de metal que tiene la fórmula general (VI) o (VIa), que varían de 1 a 20 y/o

15 b) en presencia de un disolvente de hidrocarburo alifático o aromático según el párrafo (b) de la reivindicación 10, en las condiciones de operación de acuerdo con la reivindicación 11.