



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 280 674**

(51) Int. Cl.:
C07F 17/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03026592 .0**
(86) Fecha de presentación : **18.11.1999**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1396495**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2004**

(54) Título: **Monohalogenuros de metalloceno.**

(30) Prioridad: **25.11.1998 DE 198 54 350**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

(73) Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
Bruhler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

(72) Inventor/es: **Bingel, Carsten;**
Brintzinger Hans-Herbert;
Damrau, Hans-Robert;
Müller, Patrik y
Suhm, Jürgen

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Monohalogenuros de metaloceno.

La presente invención se refiere a metalocenos sustituidos especialmente, a un procedimiento para su producción así como a su uso en la polimerización de olefinas.

Los metalocenos pueden usarse, dado el caso en combinación con uno o varios cocatalizadores, como componente de catalizador para la polimerización y copolimerización de olefinas. Especialmente se utilizan los metalocenos que contienen halógeno como precursores de catalizador, que pueden convertirse por ejemplo mediante un aluminóxano en un complejo de metaloceno catiónico activo para la polimerización (documento EP-A-129368).

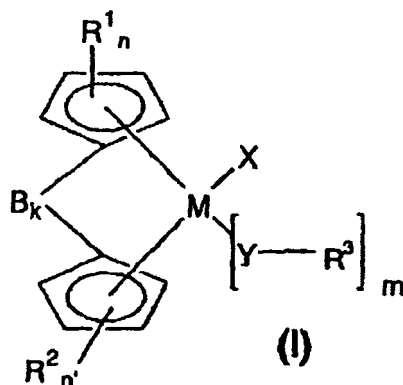
La producción de metalocenos se conoce en sí misma (documentos US 4.752.597; US 5.017.714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A-669340; H. H. Brintzinger *et al.*; Angew. Chem., 107 (1995), 1255; H. H. Brintzinger *et al.*, J. Organomet. Chem. 232 (1982), 233). Para esto pueden hacerse reaccionar por ejemplo compuestos de metal-ciclopentadienilo con halogenuros de metales de transición tales como titanio, circonio y hafnio. Los dihalogenuros de metaloceno formados, por regla general los dicloruros de metaloceno, en el caso de los metalocenos ansa-bis-indenilo racémicos técnicamente interesantes, que se necesitan para la producción de polipropilenos isotácticos (documentos EP 0485823, EP 0549900, EP 0576970, WO 98/40331), son por regla general compuestos difícilmente solubles.

Tanto en el caso de la preparación del sistema catalizador de metaloceno catiónico activo para la polimerización en forma soportada o no soportada, como para la purificación del metaloceno racémico, o sea el precursor de catalizador, mediante técnicas de cristalización, sería deseable una mejor solubilidad de los metalocenos técnicamente interesantes.

Por consiguiente, el objetivo consistía en encontrar metalocenos fácilmente solubles, que tras la transformación en la especie activa para la polimerización, muestran al menos el mismo rendimiento de polimerización que los sistemas catalizadores, que se producen a partir de los dicloruros de metaloceno difícilmente solubles.

Sorprendentemente se encontró ahora que mediante metalocenos sustituidos especialmente, concretamente monohalogenuros de metaloceno, se soluciona el objetivo en el que se basa la invención.

Objeto de la presente invención son los compuestos de fórmula (I)



en la que

M es Ti, Zr o Hf, especialmente preferible circonio,

R¹ son iguales o distintos y es el resto Si(R¹²)₃, en el que R¹² es, igual o distinto, un átomo de hidrógeno o un grupo que contiene carbono C₁-C₄₀, preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, fluoroalquilo C₁-C₁₀, alcoxilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, fluoroarilo C₆-C₁₀, ariloxilo C₆-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquenilo C₈-C₄₀, o R¹ es un grupo que contiene carbono C₁-C₃₀, preferiblemente alquilo C₁-C₂₅, tal como metilo, etilo, terc-butilo, ciclohexilo u octilo, alquenilo C₂-C₂₅, alquilalquenilo C₃-C₁₅, arilo C₆-C₂₄, heteroarilo C₅-C₂₄, arilalquilo C₇-C₃₀, alquilarilo C₇-C₃₀, alquilo C₁-C₂₅ que contiene flúor, arilo C₆-C₂₄ que contiene flúor, arilalquilo C₇-C₃₀ que contiene flúor, alquilarilo C₇-C₃₀ que contiene flúor o alcoxilo C₁-C₁₂,

o pueden estar unidos entre sí dos o más restos R¹, de tal modo que los restos R¹ y los átomos del anillo de ciclopentadienilo que los unen forman un sistema de anillo C₄-C₂₄, que por su parte puede estar sustituido,

R² son iguales o distintos y es un resto Si(R¹²)₃, en el que R¹² es, igual o distinto, un átomo de hidrógeno o un grupo que contiene carbono C₁-C₄₀, preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, fluoroalquilo C₁-C₁₀, alcoxilo C₁-C₁₀, arilo C₆-

ES 2 280 674 T3

C₁₄, fluoroarilo C₆-C₁₀, ariloxilo C₆-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, arilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalqueno C₈-C₄₀, o R² es un grupo que contiene carbono C₁-C₃₀, preferiblemente alquilo C₁-C₂₅, tal como metilo, etilo, terc-butilo, ciclohexilo u octilo, alqueno C₂-C₂₅, alquilalqueno C₃-C₁₅, arilo C₆-C₂₄, heteroarilo C₅-C₂₄, arilalquilo C₇-C₃₀, alquilarilo C₇-C₃₀, alquilo C₁-C₂₅ que contiene flúor, arilo C₆-C₂₄ que contiene flúor, arilalquilo C₇-C₃₀ que contiene flúor, alquilarilo C₇-C₃₀ que contiene flúor o alcóxido C₁-C₁₂,

o pueden estar unidos entre sí dos o más restos R², de tal modo que los restos R² y los átomos del anillo de ciclopentadienilo que los unen forman un sistema de anillo C₄-C₂₄, que por su parte puede estar sustituido,

R³ es igual a alquilarilo C₇-C₃₀, arilo C₆-C₂₄ que contiene flúor o alquilarilo C₇-C₃₀ que contiene flúor,

X es un átomo de halógeno, especialmente cloro,

Y es oxígeno,

n es igual a de 0 a 4,

n' es igual a de 0 a 4,

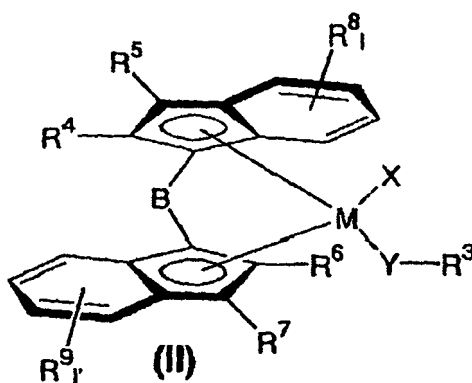
m es igual a 1,

k es igual a 1, y

B significa un elemento estructural de puente entre los dos anillos de ciclopentadienilo y uno o los dos anillos de ciclopentadienilo están sustituidos de tal modo que representan un anillo de indenilo.

Ejemplos de B son grupos M³R¹³R¹⁴, en los que M³ es carbono, silicio, germanio o estaño y R¹³ y R¹⁴ significan, iguales o distintos, un grupo que contiene hidrocarburo C₁-C₂₀ tal como alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₄ o trimetilsililo. Se prefiere B igual a CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, Si(CH₃)(SiR²⁰R²¹R²²), (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, O-C₆H₄ o 2,2'-(C₆H₄)₂. Significando R²⁰R²¹R²², iguales o distintos, un grupo que contiene hidrocarburo C₁-C₂₀ tal como alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₄. B también puede formar con uno o varios restos R¹ y/o R², un sistema de anillo mono o policíclico. El anillo de indenilo está sustituido preferiblemente, especialmente en las posiciones 2, 4, 2,4,5, 2,4,6, 2,4,7 o 2,4,5,6, con grupos que contienen carbono C₁-C₂₀, tales como alquilo C₁-C₁₈ o arilo C₆-C₁₈, pudiendo formar también dos o más sustituyentes del anillo de indenilo juntos un sistema de anillo.

Se prefieren especialmente los compuestos de metalloceno con puente de fórmula (II),



en la que

M es igual a Ti, Zr o Hf, especialmente preferible circonio,

R³ es igual a alquilarilo C₇-C₃₀, arilo C₆-C₂₄ que contiene flúor o alquilarilo C₇-C₃₀ que contiene flúor,

R⁴, R⁶ son iguales o distintos y son un átomo de hidrógeno, un grupo que contiene carbono C₁-C₂₀, preferiblemente alquilo C₁-C₁₈, tal como metilo, etilo, n-butilo, ciclohexilo u octilo, alqueno C₂-C₁₀, alquilalqueno C₃-C₁₅, arilo C₆-C₁₈, heteroarilo C₅-C₁₈, tal como piridilo, furilo o quinolilo, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, alquilo C₁-C₁₂ que contiene flúor, arilo C₆-C₁₈ que contiene flúor, arilalquilo C₇-C₂₀ que contiene flúor o alquilarilo C₇-C₂₀ que contiene flúor,

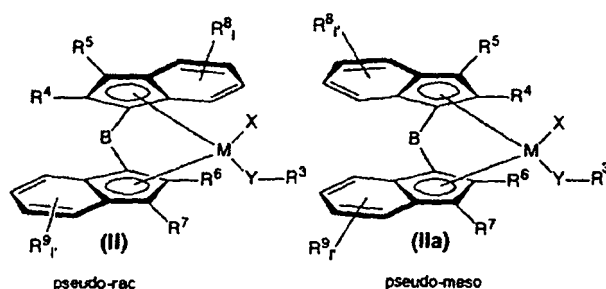
ES 2 280 674 T3

- R^5 , R^7 son iguales o distintos y son un átomo de hidrógeno, un grupo que contiene carbono C_1 - C_{20} , preferiblemente alquilo C_1 - C_{18} , tal como metilo, etilo, n-butilo, ciclohexilo u octilo, alqueno C_2 - C_{10} , alquilalqueno C_3 - C_{15} , arilo C_6 - C_{18} , heteroarilo C_5 - C_{18} , tal como piridilo, furilo o quinolilo, arilalquilo C_7 - C_{20} , alquilarilo C_7 - C_{20} , alquilo C_1 - C_{12} que contiene flúor, arilo C_6 - C_{18} que contiene flúor, arilalquilo C_7 - C_{20} que contiene flúor o alquilarilo C_7 - C_{20} que contiene flúor,
- R^8 , R^9 son iguales o distintos y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo que contiene carbono C_1 - C_{20} , preferiblemente son un grupo alquilo C_1 - C_{18} lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, terc-butilo, ciclohexilo u octilo, alqueno C_2 - C_{10} , alquilalqueno C_3 - C_{15} , un grupo arilo C_6 - C_{18} , que dado el caso puede estar sustituido, especialmente fenilo, tolilo, xililo, terc-butilfenilo, etilfenilo, di-terc-butilfenilo, naftilo, acenaftilo, fenantrenilo o antracenilo, heteroarilo C_5 - C_{18} , tal como piridilo, furilo o quinolilo, arilalquilo C_7 - C_{20} , alquilarilo C_7 - C_{20} , alquilo C_1 - C_{12} que contiene flúor, arilo C_6 - C_{18} que contiene flúor, arilalquilo C_7 - C_{20} que contiene flúor o alquilarilo C_7 - C_{20} que contiene flúor, y dos restos R^8 o R^9 pueden formar un sistema de anillo mono o policíclico, que por su parte puede estar sustituido dado el caso,
- X es un átomo de halógeno, especialmente cloro,
- Y es oxígeno,
- 1, 1' son, iguales o distintos, un número entero entre cero y 4, preferiblemente 1 o 2, especialmente preferible igual a 1,
- B significa un elemento estructural de puente entre los dos restos de indenilo.
- Ejemplos de B son los grupos $M^3R^{13}R^{14}$, en los que M^3 es carbono, silicio, germanio o estaño, preferiblemente carbono y silicio, y R^{13} y R^{14} significan, iguales o distintos, un grupo que contiene hidrocarburo C_1 - C_{20} tal como alquilo C_1 - C_{10} , arilo C_6 - C_{14} o trimetilsililo. Se prefiere B igual a CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2C$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $Si(CH_3)(SiR^{20}R^{21}R^{22})$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 o 2,2'-(C_6H_4)₂. Significando $R^{20}R^{21}R^{22}$, iguales o distintos, un grupo que contiene hidrocarburo C_1 - C_{20} tal como alquilo C_1 - C_{10} , arilo C_6 - C_{14} .
- Se prefieren muy especialmente los compuestos de metalloceno con puente de fórmula (II),
- en la que
- M es igual a circonio,
- R^3 es alquilarilo C_7 - C_{30} , arilo C_6 - C_{24} que contiene flúor o alquilarilo C_7 - C_{30} que contiene flúor,
- R^4 , R^6 son iguales o distintos y son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_{12} , preferiblemente un grupo alquilo tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo u octilo, especialmente preferible es metilo o etilo,
- R^5 , R^7 son iguales a átomos de hidrógeno,
- R^8 y R^9 son iguales o distintos y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo que contiene carbono C_1 - C_{20} , preferiblemente son un grupo alquilo C_1 - C_8 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, terc-butilo, ciclohexilo u octilo, alqueno C_2 - C_6 , alquilalqueno C_3 - C_6 , un grupo arilo C_6 - C_{18} , que dado el caso puede estar sustituido, especialmente fenilo, tolilo, xililo, terc-butilfenilo, etilfenilo, di-terc-butilfenilo, naftilo, acenaftilo, fenantrenilo o antracenilo, heteroarilo C_5 - C_{18} , tal como piridilo, furilo o quinolilo, arilalquilo C_7 - C_{12} , alquilarilo C_7 - C_{12} , alquilo C_1 - C_8 que contiene flúor, arilo C_6 - C_{18} que contiene flúor, arilalquilo C_7 - C_{12} que contiene flúor o alquilarilo C_7 - C_{12} que contiene flúor,
- X es cloro,
- Y es oxígeno,
- 1, 1' son, iguales o distintos, un número entero entre cero y 4, preferiblemente 1 o 2, especialmente preferible igual a 1,
- B significa un elemento estructural de puente entre los dos restos de indenilo, siendo B preferiblemente igual a $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, CH_2 , $C(CH_3)_2$, $(C_6H_5)_2C$, siendo especialmente preferible $(CH_3)_2Si$, CH_2 y CH_2CH_2 .
- Los metallocenos según la invención de fórmula I y II se caracterizan porque en comparación con los dicloruros de metalloceno correspondientes ($X = Cl$ e $Y-R^3 = Cl$) muestran una solubilidad claramente mejorada en disolventes orgánicos inertes. Una solubilidad claramente mejorada debe significar que al menos se duplican las concentraciones

molares en el disolvente orgánico, preferiblemente más de cuatro veces y muy especialmente preferible más de ocho veces. Otra ventaja se observa en que los compuestos según la invención muestran un mejor comportamiento de cristalización en disolventes orgánicos inertes, mediante lo cual se simplifica su purificación.

Como disolventes orgánicos inertes para los metallocenos se utilizan hidrocarburos aromáticos o alifáticos habituales, pero también hidrocarburos que contienen nitrógeno, que contienen oxígeno o que contienen halógeno. Ejemplos no limitativos de las clases de disolventes particulares son heptano, tolueno, diclorobenceno, cloruro de metileno, tetrahidrofurano o trietilamina.

En vez de los compuestos de metalloceno con puente quirales puros de fórmula (II) (pseudo-rac) también pueden utilizarse, en el caso de la producción de catalizadores, mezclas de los metallocenos de fórmula (II) y los metallocenos pseudo-meso correspondientes de fórmula (IIa) para la producción de catalizadores.



Ejemplos aclaratorios pero no limitativos de los metallocenos según la invención son:

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(indenil)-circonio

monocloromono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-indenil)-circonio

monocloromono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metilidenbis(2-metil-indenil)-circonio

monocloromono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropilidenbis(2-metil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-benzo-indenil)-circonio

monocloromono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(4-naftil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(1-naftil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metilidenbis(2-metil-4-(1-naftil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropilidenbis(2-metil-4-(1-naftil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(2-naftil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metilidenbis(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropilidenbis(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-t-butil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-isopropil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-etil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2,4-dimetil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-etil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-fenil-indenil)-circonio

ES 2 280 674 T3

- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metilidenbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio
- 5 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropilidenbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4,5-diisopropil-indenil)-circonio
- 10 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2,4,6-trimetil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2,5,6-trimetil-indenil)-circonio
- 15 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2,4,7-trimetil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-5-isobutil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-5-t-butil-indenil)-circonio
- 20 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metil(fenil)silandiilbis(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metil(fenil)silandiilbis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)-circonio
- 25 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metil(fenil)silandiilbis(2-metil-4-isopropil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metil(fenil)silandiilbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metil(fenil)silandiilbis(2-metil-4,5-(metilbenzo)-indenil)-circonio
- 30 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metil(fenil)silandiilbis(2-metil-4,5-(tetrametilbenzo)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metil(fenil)silandiilbis(2-metil-indenil)-circonio
- 35 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metil(fenil)silandiilbis(2-metil-5-isobutil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,2-etanodiilbis(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio
- 40 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,4-butanodiilbis(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,2-etanodiilbis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,4-butanodiilbis(2-metil-4-isopropil-indenil)-circonio
- 45 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,4-butanodiilbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,2-etanodiilbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio
- 50 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,2-etanodiilbis(2,4,7-trimetil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,2-etanodiilbis(2-metil-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de 1,4-butanodiilbis(2-metil-indenil)-circonio
- 55 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropiliden-bis-indenil-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropiliden-ciclopentadienil-9-fluorenil-circonio
- 60 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropiliden-ciclopentadienil-indenil-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de difenilmetiliden-(ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de difenilmetiliden-(3-metil-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-circonio
- 65 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de difenilmetiliden-(3-isopropil-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-circonio

ES 2 280 674 T3

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de difenilmetiliden-(3-terc-butil-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil-ciclopentadienil-9-fluorenil-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de difenilsilandiil-ciclopentadienil-9-fluorenil-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(terc-butil-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4-metil-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4-etil-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil-indenil)-circo-
nio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4-metoxi-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4-terc-butil-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2.4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4-etil-fenil fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4-metoxi-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metilidenbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropilidenbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-pentil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)-circonio

ES 2 280 674 T3

- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio
- 5 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-etil-4-(3',5'-di-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metilidenbis(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio
- 10 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropilidenbis(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)-circonio
- 15 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)-circonio
- 20 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)-circonio
- 25 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)-circonio
- 30 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio
- 35 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-propil-4-(3',5'-di-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metilidenbis(2-n-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio
- 40 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de isopropilidenbis(2-n-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-fenil)-indenil)-circonio
- 45 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)-circonio
- 50 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)-circonio
- 55 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)-circonio
- 60 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)-circonio
- monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)-circonio
- 65 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)-circonio

ES 2 280 674 T3

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-n-butil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-fenil)-indenil)circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiilbis(2-hexil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilgermandiilbis(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilgermandiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de etilidenbis(2-etil-4-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de etilidenbis(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de etilidenbis(2-n-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de etilidenbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de metiletilidenbis(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metilazapentalen)(2-metil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metilazapentalen)(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metilazapentalen)(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metilazapentalen)(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metilazapentalen)(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metilazapentalen)(2-n-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etilazapentalen)(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etilazapentalen)(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etilazapentalen)(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio

ES 2 280 674 T3

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etilazapentalen)(2-etil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)-circonio

5 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etilazapentalen)(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etilazapentalen)(2-n-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

10 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metiltiapentalen)(2-metil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metiltiapentalen)(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio

15 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metiltiapentalen)(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metiltiapentalen)(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

20 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-metiltiapentalen)(2-n-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etiltiapentalen)(2-metil-indenil)-circonio

25 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etiltiapentalen)(2-metil-4-fenil-indenil)-circonio

monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etiltiapentalen)(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio

30 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etiltiapentalen)(2-etil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)-circonio

35 monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil(2-etiltiapentalen)(2-n-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-circonio

40 Por lo demás son los metalocenos en los que el fragmento de circonio "monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de circonio" tiene los significados de

monocloro-mono-(2,6-di-terc-butil-fenolato) de circonio

monocloro-mono-(3,5-di-terc-butil-fenolato)de circonio

45 monocloro-mono-(2,6-di-sec-butil-fenolato)de circonio

monocloro-mono-(2,4-di-metilfenolato) de circonio

50 monocloro-mono-(2,3-di-metilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(2,5-di-metilfenolato) de circonio

55 monocloro-mono-(2,6-di-metilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(3,4-di-metilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(3,5-di-metilfenolato) de circonio

60 monocloro-mono-(2-metilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(3-metilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(4-metilfenolato)de circonio

65 monocloro-mono-(2-etilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(3-etilfenolato) de circonio

ES 2 280 674 T3

monocloro-mono-(4-etilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(2-sec-butilfenolato) de circonio

5 monocloro-mono-(2-terc-butilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(3-terc-butilfenolato) de circonio

10 monocloro-mono-(4-sec-butilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(4-terc-butilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(2-isopropil-5-metilfenolato) de circonio

15 monocloro-mono-(4-isopropil-3-metilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(5-isopropil-2-metilfenolato) de circonio

20 monocloro-mono-(5-isopropil-3-metilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(2,4-bis-(2-metil-2-butil)-fenolato) de circonio

monocloro-mono-(2,6-di-terc-butil-4-metil-fenolato) de circonio

25 monocloro-mono-(4-nonilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(isopropilfenolato) de circonio

30 monocloro-mono-(propilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(trimetilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(terc-butil-metilfenolato) de circonio

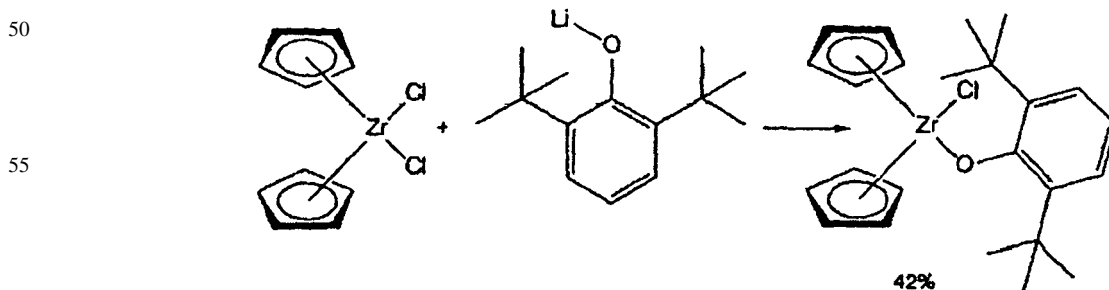
35 monocloro-mono-(2-terc-butil-4-etilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(2,6-diisopropilfenolato) de circonio

monocloro-mono-(4-octilfenolato) de circonio

40 monocloro-mono-(2,6-di-terc-butil-4-etilfenolato) de circonio.

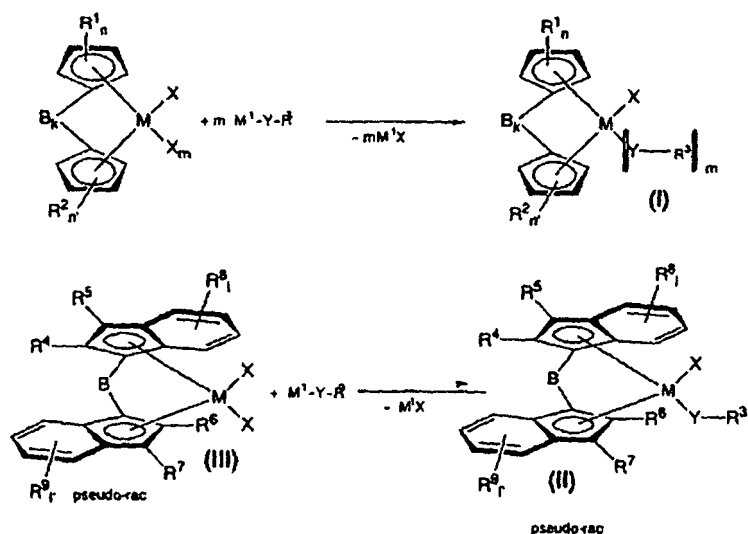
45 En la bibliografía se describe la síntesis de monocloruro de (2,6-di-terc-butil-fenoxi)-d ciclopentadienil-circonio y monocloruro de (2,6-di-isopropil-fenoxi)-d ciclopentadienil-circonio (T. Repo *et al.*, J. Organomet. Chem. 541 (1997), 363):



65 En el caso del procedimiento descrito, se trabaja a temperaturas reducidas (-78°C), lo que a escala técnica es complejo y costoso, y además el rendimiento aislado es sólo satisfactorio.

De manera sorprendente se encontró que la producción de los metalocenos de fórmula (I) y (II) puede realizarse con buenos rendimientos, haciendo reaccionar los halogenuros de metaloceno con sales de fórmula M^1-Y-R^3 en una

mezcla de disolventes o disolvente inerte en el intervalo de temperatura de desde 0°C hasta 200°C, preferiblemente de 60°C a 110°C:



A este respecto M^1 es igual a un catión o fragmento de catión tal como por ejemplo Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI y los demás restos son tal como se definieron anteriormente.

Preferiblemente se utilizan como metalocenos en el procedimiento, dicloruros de metaloceno de fórmula III, tal como se mencionan en los siguientes documentos: (documentos EP 0485823, EP 0549900, EP 0576970, WO 98/22486, WO 98/40331).

El compuesto M^1-Y-R^3 puede producirse mediante desprotonación del compuesto $H-Y-R^3$ con una base adecuada, tal como por ejemplo butilitio, metilitio, hidruro de sodio, hidruro de potasio, sodio, potasio o compuestos de Grignard en una mezcla de disolventes o disolvente inerte.

Ejemplos no limitativos de disolventes adecuados son hidrocarburos, que pueden estar halogenados, tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, fluorobenceno, decalina, tetralina, pentano, hexano, ciclohexano, éteres tales como dietil éter, di-n-butil éter, MTBE, THF, DME, anisol, triglima, dioxano, amidas, tales como DMF, dimetilactemida, NMP, sulfóxidos tales como DMSO, fosoramidas tales como triamida del ácido hexametilfosfórico, derivados de urea tales como DMPU, cetonas tales como acetona, etilmetilcetona, ésteres tales como éster etílico del ácido acético, nitrilos tales como acetonitrilo así como cualquier mezcla a partir de estas sustancias. Se prefieren los disolventes o mezclas de disolventes, en los que puede realizarse también directamente la reacción posterior con el dicloruro de metaloceno. Ejemplos no limitativos de esto son tolueno, hexano, heptano, xileno, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano (DME), tolueno/THF, heptano/DME o tolueno/DME.

En el caso de los compuestos del tipo $H-Y-R^3$ se trata de la clase de sustancias de los fenoles, definiéndose el resto R^3 tal como se describió anteriormente.

Ejemplos aclaratorios pero no limitativos de los compuestos que pueden utilizarse de fórmula $H-Y-R^3$ son:

2,4-di-terc-butil-fenol; 2,6-di-terc-butil-fenol; 3,5-di-terc-butil-fenol; 2,6-di-sec-butil-fenol; 2,4-dimetilfenol; 2,3-dimetilfenol; 2,5-dimetilfenol; 2,6-dimetilfenol; 3,4-dimetilfenol; 3,5-dimetilfenol; 2-metilfenol; 3-metilfenol; 4-metilfenol; 2-etilfenol; 3-etilfenol; 4-etilfenol; 2-sec-butilfenol; 2-terc-butilfenol; 3-terc-butilfenol; 4-sec-butilfenol; 4-terc-butilfenol; 2-isopropil-5-metilfenol; 4-isopropil-3-metilfenol; 5-isopropil-2-metilfenol; 5-isopropil-3-metilfenol; 2,4-bis-(2-metil-2-butil)-fenol; 2,6-diterc-butil-4-metilfenol; 4-nonilfenol; 2-isopropilfenol; 3-isopropilfenol; 4-isopropilfenol; 2-propilfenol; 4-propilfenol; 2,3,5-trimetilfenol; 2,3,6-trimetilfenol; 2,4,6-trimetilfenol; 3,4,5-trimetilfenol; 2-terc-butil-4-metilfenol; 2-terc-butil-5-metilfenol; 2-terc-butil-6-metilfenol; 4-(2-metil-2-butil)-fenol; 2-terc-butil-4-etilfenol; 2,6-diisopropilfenol; 4-octilfenol; 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 4-sec-butil-2,6-di-terc-butilfenol; 4-dodecilfenol; 2,4,6-tri-terc-butilfenol; 3-(pentadecil)-fenol; 2-metil-1-naftol.

En general, el procedimiento se realiza en un intervalo de temperatura de desde 0°C hasta +200°C, preferiblemente en un intervalo de temperatura de desde 40°C hasta 140°C, especialmente preferible a una temperatura entre 60°C y 110°C.

La razón molar del reactivo M^1-Y-R^3 con respecto al halogenuro de metaloceno, especialmente con respecto al dicloruro de metaloceno (por ejemplo de fórmula III) se encuentra en general entre de 5:1 a 0,8:1, preferiblemente entre de 2:1 a 0,9:1.

La concentración de dicloruro de metaloceno (por ejemplo de fórmula III) o de reactivo M^1-Y-R^3 en la mezcla de reacción, se encuentra en general en el intervalo entre 0,001 mol/l y 8 mol/l, preferiblemente en el intervalo entre 0,01 y 3 mol/l, especialmente preferible en el intervalo entre 0,05 mol/l y 2 mol/l.

La duración de la reacción del dicloruro de metaloceno (por ejemplo de fórmula III) con el reactivo M^1-Y-R^3 se encuentra en general en el intervalo entre 5 minutos y 1 semana, preferiblemente en el intervalo entre 15 minutos y 48 horas.

Además, pueden producirse especialmente monoclorocirconocenos de monoariloxilo de fórmula (II) también según el procedimiento descrito en la solicitud de patente alemana 199 12576.7 del 19.3.99, cuya divulgación también es objeto de la presente descripción.

Los metalocenos según la invención de fórmula I y II son componentes de catalizador altamente activos para obtener la polimerización de olefinas. Según el modelo de sustitución de los ligandos pueden producirse los metalocenos como mezclas de isómeros. Para la polimerización se utilizan preferiblemente metalocenos isoméricamente puros.

Preferiblemente se utilizan los metalocenos isómeros pseudo-rac de fórmula II.

Los metalocenos según la invención de fórmulas I y II son especialmente adecuados como componentes de sistemas catalizadores para la producción de poliolefinas mediante a polimerización de al menos una olefina en presencia de un catalizador, que contiene al menos un cocatalizador y al menos un metaloceno. Por el término polimerización se entiende una homopolimerización como también una copolimerización.

Los metalocenos según la invención de fórmula I y II, especialmente de fórmula II, pueden usarse para la polimerización de una o varias olefinas de fórmula $R^a-CH=CH-R^b$, en la que R^a y R^b son iguales o distintos y significan un átomo de hidrógeno o un hidrocarburo con de 1 a 20 átomos de C, especialmente de 1 a 10 átomos de C, y R^a y R^b junto con los átomos que los unen pueden formar uno o varios anillos. Ejemplos de tales olefinas son 1-olefinas con de 2-40, preferiblemente de 2 a 10 átomos de C, tales como eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, estireno, dienos tales como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etilnorbornadieno y olefinas cíclicas tales como norborneno, tetraciclododeceno o metilnorborneno. Preferiblemente se homopolimeriza etileno o propileno, o se copolimeriza etileno con una o varias olefinas cíclicas, tales como norborneno, y/o uno o varios dienos con de 4 a 20 átomos de C, tales como 1,3-butadieno o 1,4-hexadieno.

Ejemplos de tales copolímeros son copolímeros de etileno/norborneno, copolímeros de etileno/propileno y copolímeros de etileno/propileno/1,4-hexadieno.

La polimerización se realiza a una temperatura de desde -60 hasta 300°C, preferiblemente de 50 a 200°C, muy especialmente preferible de 50-80°C. La presión asciende a de 0,5 a 2000 bar, preferiblemente de 5 a 64 bar.

La polimerización puede realizarse en solución, en masa, en suspensión, o en fase gaseosa, de manera continua o discontinua, en una o múltiples etapas. Una forma de realización preferida es la polimerización en fase gaseosa y en masa.

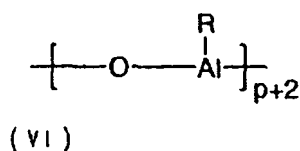
Preferiblemente, el catalizador utilizado contiene uno de los compuestos de metaloceno según la invención. Pueden utilizarse también mezclas de dos o más compuestos de metaloceno, por ejemplo para la producción de poliolefinas con distribución del peso molecular más amplio o más multimodal.

El cocatalizador, que junto con un metaloceno según la invención de fórmulas I y II forma el sistema catalizador, contiene al menos un compuesto del tipo de un aluminóxano o de un ácido de Lewis o de un compuesto iónico, que mediante la reacción de este con un metaloceno se transforma en un compuesto catiónico.

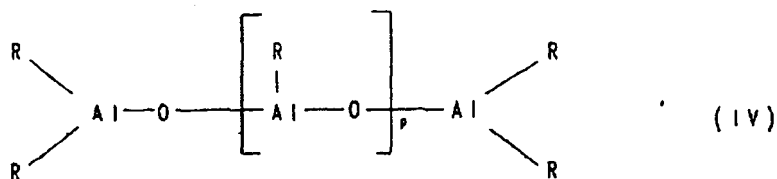
Como aluminóxano se usa preferiblemente un compuesto de fórmula (VII) general.



Otros aluminóxanos adecuados pueden ser por ejemplo cíclicos tal como en la fórmula (VI)



o lineales tal como en la fórmula (IV)



o de tipo cluster tal como en la fórmula (V).

Los aluminoxanos de este tipo se describen por ejemplo en JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969.

Los restos R en las fórmulas (IV), (V), (VI) y (VII) pueden ser iguales o distintos y significan un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀ tal como un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo arilo C₆-C₁₈, bencilo o hidrógeno, y p significa un número entero de desde 2 hasta 50, preferiblemente de 10 a 35.

Preferiblemente los restos R son iguales y significan metilo, isobutilo, n-butilo, fenilo o bencilo, especialmente preferible metilo. Si los restos R son diferentes, entonces son preferiblemente metilo e hidrógeno, metilo e isobutilo o metilo y n-butilo, conteniéndose hidrógeno o isobutilo o n-butilo preferiblemente hasta el 0,01-40%. (índice de los restos R).

El aluminóxano puede producirse también de distintas maneras según los procedimientos conocidos. Uno de los métodos es por ejemplo, que se hace reaccionar un compuesto de hidrocarburo-aluminio y/o un compuesto de hidrocarburo-hidruro de aluminio con agua (en forma de gas, sólida, líquida o unida, por ejemplo como agua cristalina) en un disolvente inerte (tal como por ejemplo tolueno).

Para la producción de un aluminoxano con distintos grupos R alquilo, se hacen reaccionar dos aluminotrialkilos ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) distintos correspondientes a la composición y reactividad deseada con agua (compárese con S. Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 y documento EP-A-0.302.424).

Independientemente del tipo de producción es común a todas las soluciones de aluminóxano un contenido variable del compuesto de partida de aluminóxano que no ha reaccionado, que se encuentra en forma libre o como aducto.

Como ácido de Lewis se utiliza preferiblemente al menos un compuesto aluminorgánico o boroorgánico, que contienen grupos que contienen carbono C₁-C₂₀, tales como alquilo o halogenoalquilo lineal o ramificado, tales como por ejemplo, metilo, propilo, isopropilo, isobutilo, trifluorometilo, grupos insaturados, tales como arilo o halogenoarilo, tales como fenilo, toliilo, grupos bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometilo)fenilo.

Ejemplos de ácidos de Lewis son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tributilaluminio, trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(pentafluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetilfenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, $[(C_6F_5)_2BO]_2Al-Me$, $[(C_6F_5)_3BO]_3Al$ y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano. Es especialmente preferido tris(pentafluorofenil)borano.

Como cocatalizador iónico se utilizan preferiblemente compuestos que contienen un anión no coordinante, tal como por ejemplo borato de tetrakis(pentafluorofenilo), borato de tetrafenilo, SbF_6^- , CF_3SO_3^- o ClO_4^- .

Como contraion catiónico se utilizan bases de Lewis protonadas tales como por ejemplo metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilnilina, difenilamina, N,N-dimetilanilina, trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilanilina, p-nitro-N,N-dimetilanilina, trietilfosfina, trifenilfosfina, difenilfosfina, tetrahidrotiofeno o el catión trifenilcarbenio.

Ejemplos de tales compuestos iónicos son

Tetra(fenil)borato de trietilamonio.

Tetra(fenil)borato de tributilamonio,

Tetra(tolil)borato de tributilamonio,

Tetra(pentafluorofenil)borato de tributilamonio,

Tetra(pentafluorofenil)aluminato de tributilamonio,

ES 2 280 674 T3

Tetra(dimetilfenil)borato de tripropilamonio,

Tetra(trifluorometilfenil)borato de tributilamonio,

5 Tetra(4-fluorofenil)borato de tributilamonio,

Tetra(fenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

10 Tetra(fenil)borato de N,N-dietilanilinio,

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio,

15 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(propil)amonio,

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(ciclohexil)amonio,

20 Tetrakis(fenil)borato de trifenilfosfonio,

Tetrakis(fenil)borato de trietilfosfonio,

Tetrakis(fenil)borato de difenilfosfonio,

25 Tetrakis(fenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio,

Tetrakis(fenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio,

30 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,

Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio,

Tetrakis(fenil)aluminato de trifenilcarbenio,

35 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de ferrocenio y/o

tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de ferrocenio.

40 Se prefieren tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio y/o tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio.

También pueden utilizarse mezclas de al menos un ácido de Lewis y al menos un compuesto iónico.

45 Como componentes de cocatalizador también son significativos compuestos de borano o carborano tales como por ejemplo 7,8-dicarbaundecaborano(13),

undecahidruro-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborano,

50 dodecahidruro-1-fenil-1,3-dicarbanonaborano,

decahidruro-8-etil-7,9-dicarbaundecaborato de tri(butil)amonio,

nonaborato de 4-carbanonaboran(14)bis(tri(butil)amonio),

55 undecaborato de bis(tri(butil)amonio),

dodecaborato de bis(tri(butil)amonio),

decaclorodecaborato de bis(tri(butil)amonio),

60 1-carbadecaborato de tri(butil)amonio,

1-carbadodecaborato de tri(butil)amonio,

65 1-trimetilsilil-1-carbadecaborato de tri(butil)amonio,

bis(nonahidruro-1,3-dicarbanonaborato)cobaltato (III) de tri(butil)amonio,

ES 2 280 674 T3

bis(undecahidruro-7,8-dicarbaundecaborato)ferrato (III) de tri(butil)amonio.

Como cocatalizadores adicionales, que pueden encontrarse soportados o no soportados, han de usarse los compuestos que se mencionan en los documentos EP-A-0924223, DE-A-19622207, EP-A-0601830, EP-A-0824112, EP-A-0824113, WO 99/06414, EP-A-0811627 y DE-A-19804970.

El componente de soporte del sistema catalizador según la invención puede ser cualquier sustancia sólida inerte, inorgánica u orgánica, especialmente un soporte poroso tal como talco, óxidos inorgánicos y polvo de polímeros finamente dividido (por ejemplo poliolefinas).

Los óxidos inorgánicos adecuados se encuentran en los grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 y 16 del sistema periódico de los elementos. Ejemplos de óxidos preferidos como soporte comprenden dióxido de silicio, óxido de aluminio, así como óxidos mixtos de los dos elementos y mezclas de óxidos correspondientes. Otros óxidos inorgánicos, que pueden utilizarse solos o en combinación con los soportes óxidos preferidos mencionados en último lugar, son por ejemplo MgO, ZrO₂, TiO₂ o B₂O₃, por nombrar sólo algunos.

Los materiales de soporte usados presentan un superficie específica en el intervalo de desde 10 hasta 1000 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de desde 0,1 hasta 5 ml/g y un tamaño de partícula medio de desde 1 hasta 500 µm. Se prefieren soportes con una superficie específica en el intervalo de desde 50 hasta 500 m²/g, un volumen de poro en el intervalo entre 0,5 y 3,5 ml/g y un tamaño de partícula medio en el intervalo de desde 5 hasta 350 µm. Especialmente se prefieren los soportes con una superficie específica en el intervalo de desde 200 hasta 400 m²/g, un volumen de poro en el intervalo entre 0,8 hasta 3,0 ml/g y un tamaño de partícula medio de desde 10 hasta 200 µm.

Si el material de soporte usado presenta por naturaleza un contenido en humedad o contenido en disolvente residual reducido, puede no tener lugar una deshidratación o secado antes del uso. Si este no es el caso, como en el caso de la utilización de gel de sílice como material de soporte, es recomendable una deshidratación o secado. El secado o la deshidratación térmica del material de soporte puede tener lugar a vacío e interferencia de gas inerte simultánea. La temperatura de secado se encuentra en el intervalo entre 100 y 1000°C, preferiblemente entre 200 y 800°C. En este caso no es determinante el parámetro presión. La duración del proceso de secado puede ascender a entre 1 y 24 horas. Son posibles duraciones de secado más cortas y más largas, suponiendo que en las condiciones seleccionadas pueda tener lugar la regulación del equilibrio con los grupos hidróxilo sobre la superficie del soporte, lo que normalmente requiere entre 4 y 8 horas.

También es posible una deshidratación o secado del material de soporte de modo químico, poniéndose el agua adsorbida y los grupos hidroxilo sobre la superficie con agentes de inertización adecuados para dar la reacción. Mediante la reacción con los reactivos de inertización, los grupos hidrófilo pueden convertirse completamente o también parcialmente en una forma que no conduce a ninguna interacción negativa con los centros catalíticamente activos. Los agentes de inertización adecuados son por ejemplo halogenuros de silicio y silanos, tales como tetracloruro de silicio, clorotrimetilsilano, dimetilaminotriclorosilano o compuestos organometálicos de aluminio, boro y magnesio, tales como por ejemplo trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trietilborano, dibutilmagnesio. La inertización o deshidratación química del material de soporte tiene lugar por ejemplo poniendo en contacto en exceso de aire y humedad una suspensión del material de soporte en un disolvente adecuado con el reactivo de inertización en forma pura o disuelto de un disolvente adecuado para dar la reacción. Los disolventes adecuados son por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos tales como pentano, hexano, heptano, tolueno o xileno. La inertización tiene lugar a temperaturas entre 25°C y 120°C, preferiblemente entre 50 y 70°C. Son posibles temperaturas superiores e inferiores. La duración de la reacción asciende a entre 30 minutos y 20 horas, preferiblemente de 1 a 5 horas. Tras el transcurso completo de la deshidratación química se aísla el material de soporte mediante filtración en condiciones inertes, se lavan una o varias veces con disolventes inertes adecuados tal como se han descrito ya anteriormente y posteriormente se secan en la corriente de gas inerte o a vacío.

Los materiales de soporte orgánicos tales como polvo de poliolefinas finamente dividido (por ejemplo polietileno, polipropileno o poliestireno) también pueden usarse y también deben separarse antes de la utilización de la humedad adherente, restos de disolvente u otras impurezas mediante operaciones de secado y purificación correspondientes.

El sistema catalizador se produce según la invención, mezclándose al menos un metaloceno según la invención, al menos un cocatalizador y al menos un soporte inertizado.

Para la preparación del sistema catalizador soportado se pone en contacto al menos uno de los componentes de metaloceno descritos anteriormente en un disolvente adecuado con al menos un componentes de cocatalizador, obteniéndose preferiblemente un producto de reacción soluble, un aducto o una mezcla. Entonces, la preparación así obtenida se mezcla con el material de soporte inertizado o deshidratado, se separa el disolvente y se seca el sistema catalizador-metaloceno soportado resultante, para asegurarse de que el disolvente se elimina completamente o en su mayor parte de los poros del material de soporte. El catalizador soportado se obtiene como polvo fluido libre.

Un procedimiento para la preparación de un sistema catalizador soportado dado el caso polimerizado previamente y que fluye libremente comprende las siguientes etapas:

ES 2 280 674 T3

- a) producir una mezcla de cocatalizador/metalloceno en un agente de suspensión o disolvente adecuado, teniendo el componente de metalloceno una de las estructuras descritas anteriormente.
- b) Aplicar la mezcla de cocatalizador/metalloceno sobre un soporte poroso, preferiblemente inorgánico deshidratado.
- c) Eliminar la parte principal del disolvente de la mezcla resultante.
- d) Aislar el sistema catalizador soportado.
- e) Dado el caso polimerizar previamente el sistema catalizador soportado obtenido con uno o varios monómeros olefínicos, para obtener un sistema catalizador soportado polimerizado previamente.

Los disolventes preferidos para la producción de la mezcla de cocatalizador/metalloceno son hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos, que son líquidos a la temperatura de reacción seleccionada y en los que se disuelven preferiblemente los componentes individuales. Pero la solubilidad de los componentes individuales no es ninguna condición previa, si se asegura que el producto de reacción a partir de componentes de metalloceno y cocatalizador, es soluble en el disolvente seleccionado. Ejemplos de disolventes adecuados comprenden alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano; cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano; y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y dietilbenceno. Se prefiere muy especialmente tolueno.

Las cantidades de aluminóxano y metalloceno utilizadas en la preparación del sistema catalizador soportado pueden variarse a lo largo de un amplio intervalo. Preferiblemente se ajusta una razón molar de aluminio con respecto al metal de transición en el metalloceno de desde 10:1 hasta 1000:1, muy especialmente preferible una razón de desde 50:1 hasta 500:1.

En el caso de metilaluminóxano se utilizan preferiblemente soluciones toluénicas al 30%; pero también es posible el uso de soluciones al 10%.

Para la activación previa se disuelve el metalloceno en forma de sustancia sólida en una solución de aluminóxano en un disolvente adecuado. También es posible disolver el metalloceno por separado en un disolvente adecuado y posteriormente unir esta solución con la solución de aluminóxano. Preferiblemente se usa tolueno.

El tiempo de activación previa asciende a de 1 minuto a 200 horas.

La activación previa puede tener lugar a temperatura ambiente (25°C). El empleo de temperaturas superiores puede acortar en cada caso la duración necesaria de la activación previa y produce un aumento de la actividad adicional. La temperatura superior significa en este caso un intervalo entre 50 y 100°C.

Posteriormente, se une la mezcla de cocatalizador/metalloceno o la solución previamente activada con material de soporte inerte, habitualmente gel de sílice, que se encuentra en forma de un polvo seco o como suspensión en uno de los disolventes mencionados anteriormente. Preferiblemente se utiliza el material de soporte como polvo. A este respecto, el orden de la adición es cualquiera. La mezcla de cocatalizador/metalloceno o la solución de cocatalizador/metalloceno previamente activada puede dosificarse al material de soporte colocado previamente, o en cambio se introduce el material de soporte en la solución colocada previamente.

El volumen de la mezcla de cocatalizador/metalloceno o de la solución previamente activada puede exceder el 100% del volumen de poros total del material de soporte utilizado o en cambio ascender hasta el 100% del volumen de poros total.

La temperatura, a la que se pone en contacto la mezcla de cocatalizador/metalloceno o la solución previamente activada con el material de soporte, puede variar en el intervalo entre 0 y 100°C. Pero también son posibles temperaturas inferiores o superiores.

Posteriormente se elimina el disolvente completamente o en su mayor parte del sistema catalizador soportado, pudiendo agitarse la mezcla y dado el caso también calentarse. Preferiblemente se elimina tanto el porcentaje visible del disolvente como el porcentaje en los poros del material de soporte. La eliminación del disolvente puede tener lugar de manera y modo convencional con el empleo de vacío y/o lavado con gas inerte. En el proceso de secado puede calentarse la mezcla, hasta que se haya eliminado el disolvente libre, lo que requiere habitualmente de 1 a 3 horas a una temperatura seleccionada preferiblemente entre 30 y 60°C. El disolvente libre es el porcentaje visible de disolvente en la mezcla. Por disolvente residual se entiende el porcentaje incluido en los poros.

De manera alternativa a una eliminación completa del disolvente, el sistema catalizador soportado también puede secarse sólo hasta obtener un contenido en disolvente residual determinado, habiéndose eliminado el disolvente libre completamente. Posteriormente, el sistema catalizador soportado puede lavarse con un hidrocarburo de bajo punto de ebullición tal como pentano o hexano y secarse de nuevo.

ES 2 280 674 T3

El sistema catalizador soportado preparado o bien puede utilizarse directamente para la polimerización de olefinas o bien puede polimerizarse previamente antes de su uso en un proceso de polimerización con uno o varios monómeros olefínicos. La realización de la polimerización previa del sistema catalizador soportado se describe por ejemplo en el documento WO 94/28034.

Puede añadirse como aditivo durante o tras la producción del sistema catalizador soportado, una cantidad reducida de una olefina, preferiblemente de una α -olefina (por ejemplo estireno o fenildimetilvinilsilano) como componente que aumenta la actividad, o por ejemplo de un producto antiestático.

Como producto antiestático se utiliza habitualmente una mezcla de una sal metálica del ácido medialan, una sal metálica del ácido antranílico y una poliamina. Los productos antiestáticos de este tipo se describen por ejemplo en el documento EP-A-0.636.636.

A este respecto la razón molar del aditivo con respecto al componente de metaloceno del compuesto (I) asciende a preferiblemente entre 1:1000 a 1000:1, muy especialmente preferible de 1:20 a 20:1.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de una poliolefina mediante polimerización de una o varias olefinas en presencia del sistema catalizador, que contiene al menos un componente de metal de transición de los metalocenos según la invención de fórmula I o II. Por el término polimerizados se entiende una homopolimerización como también una copolimerización.

Los compuestos según la invención de fórmula (I) y (II) muestran al contrario de los compuestos dihalogenados al menos actividades equivalentes, sin embargo parcialmente superiores, en la polimerización de olefinas, y las poliolefinas obtenidas muestran una disminución de los porcentajes que pueden extraerse de bajo peso molecular no deseados.

El sistema catalizador preparado puede utilizarse como único componente de catalizador para la polimerización de olefinas con de 2 a 20 átomos de C, o se utilizan preferiblemente en combinación con al menos un compuestos alquílico de los elementos de los grupos I a III del sistema periódico, tales como por ejemplo alquilaluminio, alquilmagnesio o alquilitio o un aluminóxano. El compuesto alquílico se añade a los monómeros o a los agentes de suspensión y sirve para la purificación de los monómeros de sustancias, que pueden reducir la actividad del catalizador. La cantidad del compuesto alquílico añadido depende de la calidad de los monómeros utilizados.

Como regulador del peso molecular y/o para aumentar la actividad se añade en agua si es necesario.

En el caso de la polimerización se dosifica el producto antiestático junto con o separado del sistema catalizador utilizado en el sistema de polimerización.

Los polímeros preparados con el sistema catalizador, que contiene al menos uno de los metalocenos según la invención de fórmulas (I) y/o (II), muestran una morfología de grano regular y no presentan ningún porcentaje de grano fino. En el caso de la polimerización con el sistema catalizador no se producen capas o costras.

Con el sistema catalizador se obtienen polímeros, tales como polipropileno con estereo y regioespecificidad particularmente elevada.

La tacticidad de triadas (TT) y el porcentaje de unidades de propeno insertadas en 2-1 (RI) que pueden determinarse a partir de los espectros de ^{13}C -RMN son especialmente característicos para la estereo y regioespecificidad de polímeros, especialmente de polipropilenos.

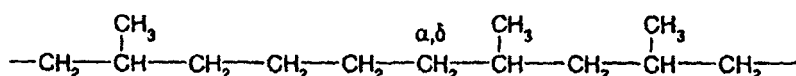
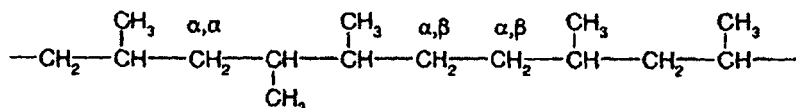
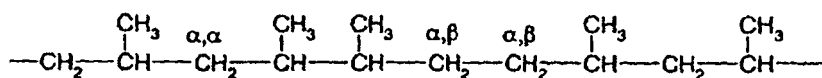
Los espectros de ^{13}C -RMN se miden en una mezcla a partir de hexaclorobutadieno y tetracloroetano- d_2 a temperatura elevada (365 K). Todos los espectros de ^{13}C -RMN de las muestras de polipropileno medidas se calibran en la señal de resonancia de tetracloroetano- d_2 ($\delta = 73,81$ ppm).

Para la determinación de la tacticidad de triadas de polipropilenos se observan los espectros de ^{13}C -RMN entre 23 y 16 ppm; véase J. C. Randall, Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978; A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, Macromolecules 8 (1975), 687-689; H. N. Cheng, J. A. Ewen, Makromol. Chem. 190 (1989), 1931-1943. Tres unidades de propeno insertadas en 1-2 seguidas entre sí, cuyos grupos metilo se ordenan en el mismo lado en la "proyección de Fischer", se denominan como triadas-mm ($\delta =$ de 21,0 ppm a 22,0 ppm). Si sólo el segundo grupo metilo de las unidades de propeno seguidas entre sí se muestra hacia el otro lado, se habla de una triada-rr ($\delta =$ de 19,5 ppm a 20,3 ppm) y si sólo el tercer grupo metilo de las tres unidades de propeno seguidas entre sí se muestra hacia el otro lado, se habla de una triada-mr ($\delta =$ de 20,3 ppm a 21,0 ppm). La tacticidad de triadas se calcula según la siguiente fórmula:

$$\text{TT} (\%) = \text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr}) \cdot 100$$

ES 2 280 674 T3

Si se inserta una unidad de propeno inversa en la cadena polimérica que crece, se habla de una inserción 2-1; véase T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, Polymer 30, (1989), 1350-56. Son posibles las siguientes disposiciones estructurales distintas:



El porcentaje de unidades de propeno insertadas en 2-1 (RI) puede calcularse según la siguiente fórmula:

$$\text{RI (\%)} = 0.5 \text{ I}_{\alpha, \beta} (\text{I}_{\alpha, \alpha} + \text{I}_{\alpha, \beta} + \text{I}_{\alpha, \delta}) \cdot 100,$$

en la que

$\text{I}_{\alpha, \alpha}$ significa la suma de las intensidades de las señales de resonancia a $\delta = 41,84, 42,92$ y $46,22$ ppm,

$\text{I}_{\alpha, \beta}$ significa la suma de las intensidades de las señales de resonancia a $\delta = 30,13, 32,12, 35,11$ y $35,57$ ppm

así como

$\text{I}_{\alpha, \delta}$ significa la intensidad de la señal de resonancia a $\delta = 37,08$ ppm.

El propileno isotáctico, que se ha producido con el sistema catalizador se caracteriza por un porcentaje en unidades de propeno insertadas en 2-1 $\text{RI} < 0,5\%$ con una tacticidad de triadas $\text{TT} > 98,0\%$ y un punto de fusión $> 153^\circ\text{C}$, encontrándose M_w/M_n del polipropileno según la invención entre 2,5 y 3,5.

Los copolímeros que pueden producirse con el sistema catalizador se caracterizan por un peso molecular claramente superior en comparación con el estado de la técnica. A su vez, tales polímeros pueden producirse mediante la utilización del sistema catalizador con productividad elevada con parámetros del proceso técnicamente relevantes sin formación de capa.

Los polímeros producidos según el procedimiento son especialmente adecuados para la producción de cuerpos de moldeo más rígidos, más duros y más resistentes a la rotura, tales como fibras, filamentos piezas de fundición inyectada, láminas, placas o cuerpos huecos grandes (por ejemplo tuberías).

La invención se aclara mediante los siguientes ejemplos, sin embargo no limitativos de la invención.

Indicaciones generales: la producción y manipulación de los compuestos organometálicos tuvo lugar con exceso de aire y humedad bajo gas protector de argón (técnica Schlenk o caja de manipulación con guantes). Todos los disolventes necesarios se lavaron antes de su uso con argón y se deshidrataron a través de la criba molecular.

Ejemplo 1

Monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio (1)

Se mezclaron 20,6 g (0,1 mol) de 2,4-di-terc-butilfenol en 200 ml de tolueno/20 ml de THF a temperatura ambiente con 37,2 ml (0,1 mol) de una solución al 20% de butilitio en tolueno. Se agitó posteriormente durante 1 h a 60°C . Se añadieron a temperatura ambiente 28,8 g (0,05 mol) de dicloruro de dimetilsilandiilbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio como sustancia sólida. Se agitó la suspensión durante 3 h a 100°C y posteriormente se filtró en caliente sobre celita. Se extrajo la torta del filtro aún tres veces con 100 ml de tolueno cada vez (100°C). Tras concentrar el disolvente, se separó por filtración la sustancia sólida amarilla precipitada y se secó a vacío. Se obtuvieron 31,1 g (83%) de monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio (1).

ES 2 280 674 T3

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,05 (dd, 1H), 7,75 (m, 2H), 7,65 (dd, 1H), 7,60 (1H), 7,5-7,15 (m, 6H), 7,1 (m, 1H), 7,0 (m, 1H), 6,85 (s, 1H), 6,8 (d, 1H), 6,65 (m, 1H), 5,45 (d, 1H), 2,82 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 1,45 (s, 3H), 1,35 (s, 3H), 1,25 (s, 9H), 0,95 (s, 9H).

5 Comparación de la solubilidad

Se disolvieron completamente 50 mg de dicloruro de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio a temperatura ambiente en 240 ml de tolueno (solubilidad aproximadamente de 0,36 mmol/l).

10 Se disolvieron inmediatamente 50 mg del compuesto (1) a temperatura ambiente en < 5 ml de tolueno (solubilidad > 13 mmol/l).

Ejemplo 1a

15 Preparación de catalizador con (1) y polimerización

Se agitaron 35,1 mg (0,047 mmol) de (1) en 2,1 ml de solución MAO al 30% en tolueno (Al/Zr = 215) durante 60 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron a esto 2 g de SiO₂ (Grace XPO2107, pretratado a 140°C, 10 mbar, durante 10 h) y se agitó durante 10 minutos adicionales. Se eliminó el disolvente en una bomba de engrase a vacío.

25 Se lavó un reactor 21 seco primero con nitrógeno y posteriormente con propileno y se rellenó con 1,5 l de propileno líquido. A esto se añadieron 2 ml de TEA (al 20% en varsol) y se agitó durante 15 minutos. Posteriormente se inyectó de manera resuspendida el sistema catalizador producido anteriormente (0,886 g) en 20 ml de heptano y se lavó posteriormente con 15 ml de heptano. Se calentó la mezcla de reacción hasta la temperatura de polimerización de 60°C y se polimerizó durante 1 hora. Se paró la polimerización mediante los gases de escape del propileno residual. Se secó el polímero en la cámara secadora a vacío. Dio como resultado 470 g de polvo de polipropileno. El reactor no mostró capas en las paredes internas o el agitador. La actividad del catalizador ascendió a 0,53 kg de PP/g de catalizador x h.

30 Ejemplo comparativo

Preparación del catalizador con dicloruro de dimetilsilandiil-bis-(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio y polimerización

35 Se agitaron 27,1 mg (0,047 mmol) de dicloruro de dimetilsilandiil-bis-(2-metil-4,5-benzoindenil)-circonio en 2,1 ml de solución MAO al 30% en tolueno (Al/Zr= 215) durante 60 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron a esto 2 g de SiO₂ (Grace XPO2107, pretratado a 140°C, 10 mbar, durante 10 h) y se agitó durante 10 minutos adicionales. Se eliminó el disolvente en una bomba de engrase a vacío.

40 Se lavó un reactor-21 seco primero con nitrógeno y posteriormente con propileno y se rellenó con 1,5 l de propileno líquido. A esto se añadieron 2 ml de TEA (al 20% en varsol) y se agitó durante 15 minutos. Posteriormente se inyectó de manera resuspendida el sistema catalizador producido anteriormente (0,897 g) en 20 ml de heptano y se lavó posteriormente con 15 ml de heptano. Se calentó la mezcla de reacción hasta la temperatura de polimerización de 60°C y se polimerizó durante 1 hora. Se paró la polimerización mediante los gases de escape del propileno residual. Se secó el polímero en la cámara secadora a vacío. Dio como resultado 410 g de polvo de polipropileno. El reactor no mostró capas en las paredes internas o el agitador. La actividad del catalizador ascendió a 0,46 kg de PP/g de catalizador x h.

50 Ejemplo 2

Monocloro-mono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-indenil)-circonio (2)

55 Se mezclaron 1,03 g (5 mmol) de 2,4-di-terc-butilfenol en 10 ml de tolueno/1 ml de THF a temperatura ambiente con 1,85 ml (5 mmol) de una solución al 20% de butilitio en tolueno. Se agitó posteriormente durante 1 h a 60°C. Se añadieron a temperatura ambiente 1,19 g (2,5 mmol) de dicloruro de dimetilsilandiilbis(2-metil-indenil)-circonio como sustancia sólida. Se agitó la suspensión durante 2 h a 60°C y posteriormente se filtró en caliente sobre celita. Se extrajo la torta del filtro aún tres veces con 10 ml de tolueno cada vez (60°C). Tras concentrar el disolvente, se separó por filtración la sustancia sólida amarilla que precipita y se secó a vacío. Se obtuvieron 0,87 g (53%) de monocloromono-(2,4-di-terc-butil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-indenil)-circonio (2). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,03 (dd, 1H), 7,6 (dd, 1H), 7,25 - 7,2 (m, 2H), 7,15 (m, 1H), 7,1-7,0 (m, 2H), 6,9 (m, 1H), 6,8 (s, 1H), 6,75 (m, 1H), 6,7 (m, 1H), 6,3 (s, 1H), 5,55 (d, 1H), 2,65 (s, 3H), 2,3 (s, 3H), 1,3 (s, 3H), 1,25 (s, 9H), 1,22 (s, 3H), 1,15 (s, 9H).

65 Comparación de la solubilidad

Se disolvieron completamente 50 mg de dicloruro de dimetilsilandiil-bis(2-metil-indenil)-circonio a temperatura ambiente en 50 ml de tolueno (solubilidad aproximadamente de 2,1 mmol/l).

ES 2 280 674 T3

Se disolvieron inmediatamente 50 mg del compuesto (2) a temperatura ambiente en < 5 ml de tolueno (solubilidad > 15 mmol/l).

Ejemplo 3

Monocloro-mono-(2-isopropil-5-metil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio (3)

Se mezclaron 2,7 g (17,4 mmol) de 2-isopropil-5-metilfenol en 20 ml de tolueno/2 ml de THF a temperatura ambiente con 6,5 ml (17,4 mmol) de una solución al 20% de butillitio en tolueno. Se agitó posteriormente durante 1 h a 60°C. Se añadieron a temperatura ambiente 5,0 g (8,7 mmol) de dicloruro de dimetilsilandiilbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio como sustancia sólida. Se agitó la suspensión durante 4h a 100°C y posteriormente se filtró en caliente sobre celita. Se extrajo la torta del filtro aún 2 veces con 250 ml de tolueno cada vez (100°C). Tras concentrar el disolvente, se separó por filtración la sustancia sólida amarilla precipitada y se secó a vacío. Se obtuvieron 2,5 g (41%) de monocloro-mono-(2-isopropil-5-metil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio (3).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,9 (dd, 1H), 7,81 (m, 1H), 7,74 (m, 1H), 7,54 (m, 2H), 7,45-7,08 (m, 8H), 6,65(d, 1H), 6,55 (s, 1H), 6,35 (m, 1H), 5,56 (d, 1H), 2,58 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 2,3 (m, 1H), 2,1 (s, 3H), 1,37 (s, 3H), 1,27(s, 3H), 0,75 (d, 3H), 0,62 (d, 3H).

Comparación de la solubilidad

Se disolvieron completamente 50 mg de dicloruro de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio a temperatura ambiente en 240 ml de tolueno (solubilidad aproximadamente de 0,36 mmol/l).

Se disolvieron 50 mg del compuesto (3) a temperatura ambiente en 4 ml de tolueno (solubilidad aproximadamente > 18 mmol/l).

Ejemplo 4

Mnocloro-mono-(2-isopropil-5-metil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-indenil)-circonio (4)

Se mezclaron 3,2 g (21 mmol) de 2-isopropil-5-metilfenol en 20 ml de tolueno/2 ml de THF a temperatura ambiente con 7,8 ml (21 mmol) de una solución al 20% de butillitio en tolueno. Se agitó posteriormente durante 1 h a 60°C. Se añadieron a temperatura ambiente 5,0 g (10,5 mmol) de dicloruro de dimetilsilandiilbis(2-metil-indenil)-circonio como sustancia sólida. Se agitó la suspensión durante 2 h a 100°C y posteriormente se filtró en caliente sobre celita. Se extrajo la torta del filtro aún 2 veces con 25 ml de tolueno cada vez (100°C). Tras concentrar el disolvente, se separó por filtración la sustancia sólida amarilla precipitada y se secó a vacío. Se obtuvieron 1,36 g (22%) de monocloro-mono-(2-isopropil-5-metil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-indenil)-circonio (4).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,0 (m, 1H), 7,81 (m, 1H), 7,3-6,8 (m, 8H), 6,55 (dm, 1H), 6,1 (s, 1H), 5,9 (d, 1H), 2,7(hept, 1H), 2,45 (s, 3H), 2, 25 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 1,4 (s, 3H), 1,25 (s, 3H), 1,1 (d, 3H), 0,95 (d, 3H).

Comparación de la solubilidad

Se disolvieron completamente 50 mg de dicloruro de dimetilsilandiil-bis(2-metil-indenil)-circonio a temperatura ambiente en 50 ml de tolueno (solubilidad aproximadamente de 2,1 mmol/l).

Se disolvieron 50 mg del compuesto (4) a temperatura ambiente en 5 ml de tolueno (solubilidad aproximadamente > 17 mmol/l).

Ejemplo 5

Monocloro-mono-(2,4-di-metil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-indenil)-circonio (5)

Se mezclaron 1,0 g (8,2 mmol) de 2,4-di-metilfenol en 20 ml de tolueno/2 ml de THF a temperatura ambiente con 3,0 ml (8,2 mmol) de una solución al 20% de butillitio en tolueno. Se agitó posteriormente durante 1 h a 60°C. Se añadieron a temperatura ambiente 1,9 g (4,0 mmol) de dicloruro de dimetilsilandiilbis(2-metil-indenil)-circonio como sustancia sólida. Se agitó la suspensión durante 8h a 60°C y posteriormente se filtró en caliente sobre celita. Tras concentrar el disolvente hasta aproximadamente 7 ml, se separó por filtración la sustancia sólida amarilla precipitada a -30°C y se secó a vacío. Se obtuvieron 0,65 g (29%) de monocloro-mono-(2,4-di-metilfenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-indenil)-circonio (5).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,96 (dd, 1H), 7,6 (m, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,31 (m, 1H), 7,29 (d, 1H), 7,1 (m, 1H), 6,99 (m, 1H), 6,94 (m, 1H), 6,88 (s, 1H), 6,75 (m, 1H), 6,65 (m, 1H), 6,06 (s, 1H), 5,93 (d, 1H), 2,4 (s, 3H), 2, 24 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 1,85 (s, 3H), 1,35 (s, 3H), 1,24 (s, 3H).

ES 2 280 674 T3

Ejemplo 6

Monocloro-mono-(2,4-di-terc-pentil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzoindenil)-circonio (6)

5 Se mezclaron 0,85 g (3,5 mmol) de 2,4-di-terc-pentil-fenol en 10 ml de tolueno/1 ml de THF a temperatura ambiente con 1,3 ml (3,5 mmol) de una solución al 20% de butillitio en tolueno. Se agitó posteriormente durante 1 h a 60°C. Se añadió a temperatura ambiente 1,0 g (1,74 mmol) de dicloruro de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzoindenil)-circonio como sustancia sólida. Se agitó la suspensión durante 4 h a 100°C, se diluyó con 40 ml de tolueno y posteriormente se filtró en caliente sobre celita. Se extrajo la torta del filtro aún 2 veces con 25 ml de tolueno cada vez (100°C). Tras concentrar el disolvente hasta 10 ml, se separó por filtración la sustancia sólida amarilla precipitada, se lavó con poco tolueno frío y se secó a vacío. Se obtuvieron 0,85 g (63%) de monocloro-mono-(2,4-di-terc-pentil-fenolato) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzoindenil)-circonio (6). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,00 (d, 1H), 7,74 (t, 2H), 7,64-7,57 (m, 2H), 7,45-7,27(m, 5H), 7,14 (s, 1H), 7,10 (m, 1H), 6,98 (m, 1H), 6,78 (s, 1H), 6,65 (d, 1H), 6,52 (dd, 1H), 5,38 (d, 1H), 2,78 (s, 3H), 2,41 (s, 3H), 1,46 (cuartete, 2H), 1,41 (s, 3H), 1,30 (s, 3H), 1,22 (m, 2H), 1,14 (s, 3H), 1,13 (s, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,88 (s,3H), 0,57 (t, 3H), 0,39 (t, 3H).

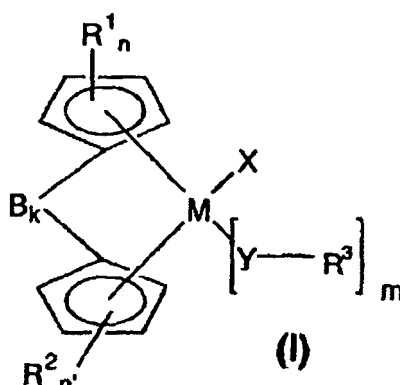
Comparación de la solubilidad

20 Se disolvieron completamente 50 mg de dicloruro de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-circonio a temperatura ambiente en 240 ml de tolueno (solubilidad aproximadamente de 0,36 mmol/l).

Se disolvieron 55 mg del compuesto (6) a temperatura ambiente en 4 ml de tolueno (solubilidad aproximadamente de 17,7 mmol/l).

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I),



en la que

M es Ti, Zr o Hf,

R^1 son iguales o distintos y es el resto $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$, en el que R^{12} es, igual o distinto, un átomo de hidrógeno o un grupo que contiene carbono $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, o R^1 es un grupo que contiene carbono $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, o pueden estar unidos entre sí dos o más restos R^1 , de tal modo que los restos R^1 y los átomos del anillo de ciclopentadienilo que los unen forman un sistema de anillo $\text{C}_4\text{-C}_{24}$, que por su parte puede estar sustituido,

R^2 son iguales o distintos y es un resto $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$, en el que R^{12} es, igual o distinto, un átomo de hidrógeno o un grupo que contiene carbono $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, o R^2 es un grupo que contiene carbono $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, o pueden estar unidos entre sí dos o más restos R^2 , de tal modo que los restos R^2 y los átomos del anillo de ciclopentadienilo que los unen forman un sistema de anillo $\text{C}_4\text{-C}_{24}$, que por su parte puede estar sustituido,

R^3 es igual a alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{30}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ que contiene flúor o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ que contiene flúor,

X es un átomo de halógeno,

Y es oxígeno,

n es igual a de 0 a 4,

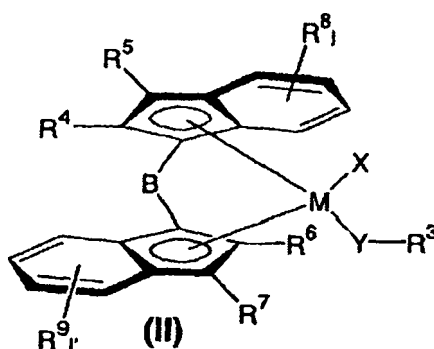
n' es igual a de 0 a 4,

m es igual a 1,

k es igual a 1

B significa un elemento estructural de puente entre los dos anillos de ciclopentadienilo y uno o los dos anillos de ciclopentadienilo están sustituidos de tal modo que representan un anillo de indenilo.

2. Compuestos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque la fórmula (I) corresponde a la fórmula (II)



ES 2 280 674 T3

en la que

M es igual a Ti, Zr o Hf,

R³ es alquilarilo C₇-C₃₀, arilo C₆-C₂₄ que contiene flúor, o alquilarilo C₇-C₃₀ que contiene flúor,

R⁴, R⁶ son iguales o distintos y son un átomo de hidrógeno, un grupo que contiene carbono C₁-C₂₀,

R⁵, R⁷ son iguales o distintos y son un átomo de hidrógeno, un grupo que contiene carbono C₁-C₂₀.

R⁸, R⁹ son iguales o distintos y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo que contiene carbono C₁-C₂₀, y dos restos R⁸ o R⁹ pueden formar un sistema de anillo policíclico, que por su parte puede estar sustituido dado el caso,

X es un átomo de halógeno,

Y es oxígeno,

1, 1' son, iguales o distintos, un número entero entre cero y 4

B significa un elemento estructural de puente entre los dos restos de indenilo.

3. Compuestos según la reivindicación 2, **caracterizados** porque en la fórmula (II)

M es igual a circonio,

R³ es igual a alquilarilo C₇-C₃₀, arilo C₆-C₂₄ que contiene flúor, o alquilarilo C₇-C₃₀ que contiene flúor,

R⁴, R⁶ son iguales o distintos y son un átomo de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₂-C₁₀, alquilalquenilo C₃-C₁₅, arilo C₆-C₁₈, heteroarilo C₅-C₁₈, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, alquilo C₁-C₁₂ que contiene flúor, arilo C₆-C₁₈ que contiene flúor, arilalquilo C₇-C₂₀ que contiene flúor o alquilarilo C₇-C₂₀ que contiene flúor,

R⁵, R⁷ son iguales o distintos y son un átomo de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₂-C₁₀, alquilalquenilo C₃-C₁₅, arilo C₆-C₁₈, heteroarilo C₅-C₁₈, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, alquilo C₁-C₁₂ que contiene flúor, arilo C₆-C₁₈ que contiene flúor, arilalquilo C₇-C₂₀ que contiene flúor o alquilarilo C₇-C₂₀ que contiene flúor,

R⁸, R⁹ son iguales o distintos y son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alquenilo C₂-C₁₀, alquilalquenilo C₃-C₁₅, un grupo arilo C₆-C₁₈, que dado el caso puede estar sustituido, heteroarilo C₅-C₁₈, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, alquilo C₁-C₁₂ que contiene flúor, arilo C₆-C₁₈ que contiene flúor, arilalquilo C₇-C₂₀ que contiene flúor o alquilarilo C₇-C₂₀ que contiene flúor, y dos restos R⁸ o R⁹ pueden formar un sistema de anillo mono o policíclico, que por su parte puede estar sustituido dado el caso,

X es cloro,

Y es oxígeno,

1, 1' son, iguales o distintos, un número entero entre cero y 4

B significa un elemento estructural de puente entre los dos restos de indenilo.

4. Catalizador que contiene al menos un compuesto según la reivindicación 1 y un soporte, así como dado el caso un cocatalizador.

5. Procedimiento para la producción de una poliolefina en presencia de un catalizador según la reivindicación 4.

6. Uso de un catalizador según la reivindicación 4 para obtener la polimerización de olefinas.