



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 298**

51 Int. Cl.:
C08F 4/60 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02735637 .7**
96 Fecha de presentación : **21.06.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1401880**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54 Título: **Catalizadores de metalloceno que contienen un resto indenilo sustituido en la posición 4-, 5-, 6- o 7-, con un grupo siloxi o germiloxi.**

30 Prioridad: **22.06.2001 GB 0115370**
19.07.2001 GB 0117629

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.02.2011

73 Titular/es: **BOREALIS TECHNOLOGY Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Luttikhedde, Hendrik;**
Ekholm, Peter;
Maaranen, Janne;
Penninkangas, Antti y
Wilén, Carl-Eric

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 351 298 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).

DESCRIPCION

Esta invención se refiere a catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular a catalizadores que comprenden un metal unido a un resto pentahapto (η^5) de ciclopentadienilo, condensado al menos a un anillo de 6 miembros.

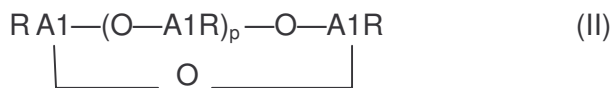
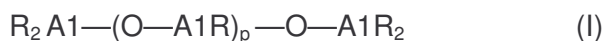
En las polimerizaciones de olefinas, se conoce desde hace tiempo el uso como sistema catalizador de la combinación de un procatalizador de metalloceno y un co-catalizador o activador del catalizador de alumoxano.

Por "metalloceno" se entiende aquí un complejo metálico que comprende al menos un ligando complejado con un metal y que tiene una hapticidad de 2 o mayor, por ejemplo 2 a 5, especialmente 5. Los metallocenos que comprenden uno o más ligandos pentahapto (η^5), por ejemplo el ligando ciclopentadienilo, han tomado la mayor importancia y la siguiente exposición se enfoca principalmente sobre este subtipo de complejos de ligando multihapto que contiene metal, pero sin limitarse a ellos.

El metalloceno puede ser, por ejemplo, un compuesto llamado "sandwich abierto" o "semi-sandwich" en el cual el metal está complejado con un único ligando multihapto η^5 ; un compuesto "sandwich" en el cual el metal está complejado con 2 o más de dichos ligandos; un "compuesto *handcuff*" en el cual el metal está complejado con un ligando puente bis-multihapto, por ejemplo un ligando bis- η^5 ; o un "compuesto tipo escorpión" en el cual el metal está complejado con un ligando multihapto (p.ej. η^5) unido por un puente a un ligando η^1 (por ejemplo uno con unión σ).

Los metallocenos han sido ampliamente utilizados en la copolimerización de olefinas, especialmente etileno, propileno, otras α -olefinas y olefinas superiores, en presencia de un co-catalizador/activador de catalizador tal como un alumoxano.

Los alumoxanos son compuestos con átomos alternos de aluminio y oxígeno, generalmente compuestos de la fórmula I o II



30

en las que cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo alquilo C_{1-10} , y p es un número entero que tiene un valor entre 0 y 40. Estos compuestos se pueden preparar por reacción de un alquilo de aluminio con agua. La producción y uso de los alumoxanos está descrita en la bibliografía de patentes, especialmente las solicitudes de patentes de Texas Alquils, Albemarle, Ethyl, Phillips, Akzo Nobel, Exxon, Idemitsu Kosan, Witco, BASF y Mitsui.

35

Tradicionalmente, el alumoxano más ampliamente usado es el metilalumoxano (MAO), un compuesto alumoxano en el que los grupos R son grupos metilo. Sin embargo el MAO no está bien caracterizado, parece que comprende un intervalo de estructuras tipo jaula más complejas que las estructuras lineales sencillas o cíclicas de las fórmulas I y II, y es relativamente costoso. Por consiguiente, se han hecho esfuerzos para utilizar otros alumoxanos distintos de MAO. Así, por ejemplo el documento WO98/32775 (Borealis) propone el uso de procatalizadores de metaloceno con alumoxanos en los que R es un grupo alquilo C₂₋₁₀, por ejemplo hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

Se ha hecho un gran esfuerzo en el desarrollo de mejores sistemas de catalizadores que contienen metaloceno debido a la importancia económica de los polímeros olefinas. Son de particular relevancia las investigaciones sobre metalocenos que contienen indenilo en los que el anillo de ciclopentadienilo de 5 miembros se une de una forma η^5 al metal en el complejo. Por ejemplo el documento WO 97/28170 (Borealis) describe investigaciones sobre la sustitución del anillo de 5 miembros del resto indenilo con alcoxi, siloxi y otros grupos. Las patentes de Estados Unidos Números 5.672.668, 5.504.232 y 5.304.613 (todas para Winter *et al.*) describen, entre otros, compuestos *handcuff* u otros metalocenos que comprenden complejos basados en indenilo, particularmente aquellos en los que el anillo de 6 miembros en el resto indenilo es funcionalizado con uno o más sustituyentes hidrocarbilo o halohidrocarbilo. Otros complejos de indeno sustituido están descritos en el documento WO 93/11258 (5,6-di(*tert*-butildimetil-aminofenil)-indeno); Tanaka *et al.* (Chem. Pharm. Bull. 1983 31(6) 1958-71) – un tetrahidroindeno sustituido en la posición 6 con tBuMe₂SiO y el documento US-A-6.160.184 que describe un indeno sustituido en la posición 5 con Et₂SiO.

La patente de Estados Unidos N^o 5.483.002 (para Seelert *et al.*) describe tipos similares de metalocenos basados en bis-indenilo. Ejemplos de tales sistemas 5,6-condensados es el sistema indenilo, tal como los bis-2,3-(trisisopropilsiloxindenil)-zirconocenos descritos en Luttikhedde *et al.* (J. Organometallic Chem. 1998, 555(1) 127-134. Linnolanti *et al.* (Macromolecules 2000, 33(25), 9205) describen un estudio teórico que implica la modulación molecular. Aunque se detallan zirconocenos de tipo bis(indenilo) con sustituyentes en la posición 6, los compuestos son puramente teóricos y no se conoce ningún método para su preparación.

Los ansa-metalocenos con bis(indenilo) de C₂-simétrico quirales, son precursores de catalizadores altamente activos para la polimerización estereoselectiva de las alfa-olefinas. Las características funcionales de estos sistemas son diferentes,

siendo inducidas las variaciones por el tamaño y la posición de los sustituyentes. Por ejemplo, los zirconocenos de bis(indenilo) sustituidos con 2,2'-dimetil-4,4'-diarilo con un puente de dimetilsilileno desarrollados por Brintzinger y colaboradores (Organometallics 1994, 13, 964) y Spaleck *et al.* (Organometallics 1994, 13, 954),
5 catalizan la producción de polipropilenos isotácticos con actividades catalizadoras y propiedades de polímero comparables a las obtenidas con los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta.

Sin embargo, la investigación sobre metalocenos de indenilo y bis(indenilo) electrónicamente alterados, ha continuado siendo relativamente escasa. Hay
10 demasiados informes de ligandos indeniloides y bis(indeniloides) modificados electrónicamente. Como se usa aquí, el término indeniloide pretende englobar la clase general de aniones formados por la desprotonación de cualquier sistema 5,6-condensado para formar así un ligando η^5 de ciclopentadienilo condensado con un anillo de 6 miembros. El propio indenilo puede ser considerado como el indeniloide
15 parental pero en esta memoria será denominado indenilo. El ligando fluorenilo es un ejemplo de un ligando indeniloide.

Previamente, ha sido publicado que la sustitución con halógeno o alcoxi en los anillos de seis miembros de los indenos reduce la actividad del sistema catalizador y el peso molecular del polímero producido (Consiglio *et al.*, Organometallics 1990, 9,
20 3098; Collins *et al.*, Organometallics 1992, 11, 2115). Los zirconocenos de bis(indenilo) con 2 ligandos con función amino, han sido descritos por varios grupos (Luttikhedde *et al.*, Organometallics 1996, 15, 3092; Plenio and Burth, J. Organomet. Chem. 1996, 519, 269; Brintzinger *et al.*, J. Organomet. Chem. 1996, 520, 63). Los complejos con puente presentan actividades catalíticas algo más bajas en
25 comparación con sus análogos de zirconoceno de bis(indenilo) no sustituidos.

El documento WO 97/28170 (cita anterior) se ocupa de algún modo de esta área olvidada. Sin embargo, esta publicación se ocupa de la cuestión de modificar electrónicamente, a modo de sustitución, el anillo de 5 miembros de indenilo y los compuestos indeniloides para producir de este modo compuestos de metaloceno en
30 los que un átomo de oxígeno está unido directamente a la 2 posición de un resto η^5 indenilo.

Sin embargo, no hay informes de metalocenos en los que el anillo de 6 miembros de un anillo indenilo o indeniloide haya sido modificado electrónicamente mediante sustitución con un grupo pendiente unido a un heteroátomo en la posición 4
35 o 7 (esto es, una posición adyacente a un átomo que participa en ambos anillos de 5 y 6 miembros).

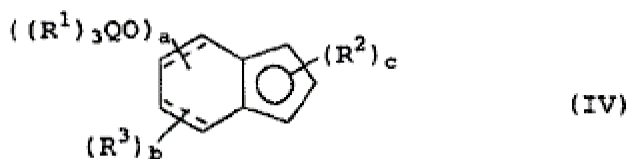
Sorprendentemente, sin embargo, se ha encontrado que muchos de tales compuestos, a saber metallocenos coordinados por un resto η^5 indenilo o indeniloide en el que un anillo de 6 miembros condensado directa o indirectamente con el anillo de 5 miembros está sustituido con un grupo siloxi o germiloxi, presentan propiedades ventajosas. Estos complejos, cuando se usan como procatalizadores en la polimerización de α -olefinas, permiten la producción de α -olefinas homo o copolímeros con peso molecular notablemente más alto que el alcanzable con compuestos análogos en los que el anillo de 6 miembros no está sustituido con un grupo siloxi o germiloxi. Además la actividad de estos complejos en las polimerizaciones es alta, medida por la cantidad de polímero producido por unidad de tiempo frente a la cantidad de metalloceno utilizada; y en las copolimerizaciones, los complejos de la invención dan como resultado la incorporación de comonómeros más altos que los compuestos análogos en los que el de anillo 6 miembros no está sustituido con un grupo siloxi o germiloxi.

Considerada desde un aspecto, la presente invención proporciona por tanto un catalizador de metalloceno de la fórmula (III)



en la que:

- M es un ion de un metal de transición o un ion de un metal lantánido;
- p es 1 o 2;
- m es igual o mayor que 0;
- n es igual o mayor que 0;
- $n+m$ es igual a la valencia del metal no satisfecha por el ligando o ligandos Lig;
- X es un ligando que se coordina con M, seleccionado entre un ligando η^5 hidrocarbilo, η^1 hidrocarbilo, halo, hidrocarbilo-amino o hidrocarbilo-amido;
- A es un ligando σ ; y
- cada ligando Lig es independientemente un resto indenilo o indeniloide cargado negativamente, de la siguiente fórmula (IV):



30

- en la que uno o más de los átomos de carbono del anillo pueden estar reemplazados por un heteroátomo en el anillo;
- cada Q es un átomo de silicio o de germanio;

cualquiera o ambos enlaces mostrados como ----- pueden estar presentes o ausentes;

cada R^1 que puede ser el mismo o diferente, es hidrógeno o un hidrocarbilo C_{1-20} o un ligando η^1 que es una amina, siendo al menos un R^1 distinto de hidrógeno;

5 cada R^2 es un hidrógeno o un grupo unido al anillo de 5 miembros mediante un átomo de carbono, oxígeno, silicio, fósforo, germanio, nitrógeno o azufre;

cada R^3 es un hidrógeno o un grupo unido al anillo de 6 miembros mediante un átomo de los grupos 14, 15 o 16 de la tabla periódica (IUPAC), átomo de carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo o azufre; o

10 dos o más grupos R^2 y/o dos o más grupos R^3 grupos unidos a átomos adyacentes del anillo sobre el mismo anillo forman juntos un anillo condensado de 5 a 8 miembros; y opcionalmente

un R^2 o R^3 es -L-Z donde L es una cadena de 1 a 4 átomos y Z es un segundo resto de la fórmula (IV), y está unido a L mediante un R^2 o R^3 , si está presente, donde

15 L es la misma cadena común a ambos restos;

a es un número entero entre 1 y 3,

b es un número entero entre 1 y 3, y la suma de a y b no es superior a 4,

c es un número entero entre 1 y 3,

20 con la condición de que no más de un grupo -L-Z esté presente en cada ligando.

Como se usa aquí, el término catalizador de metalloceno se pretende que englobe la forma catalítica real. Esta puede ser el propio compuesto metalloceno o un procatalizador de metalloceno por cuyo término se indica un compuesto que puede ser llevado a un estado catalíticamente activo (p.ej. para catálisis de polimerización de α -olefinas) mediante la reacción con un co-catalizador o activador del catalizador, p.ej. un alquilo de aluminio u otro compuesto de aluminio o un compuesto de boro.

25 El metal generalmente será un metal de transición o un lantánido, especialmente un metal de transición del Grupo 3 (esto es, incluyendo escandio) al Grupo 7 (esto es, incluyendo manganeso), particularmente un metal del Grupo 4 a 6, en particular Zr, Ti o Hf. Para evitar dudas, los metales lantánidos incluyen aquí el propio lantano.

Considerada desde un aspecto adicional, la invención proporciona un sistema catalizador de la polimerización de olefinas que comprende o se produce por la reacción de:

35 (i) un catalizador de metalloceno como se ha definido anteriormente en esta memoria; y

(ii) un cocatalizador/activador del catalizador, p.ej. un compuesto de alquilo de aluminio, en particular un alumoxano, especialmente un compuesto de alquilo de aluminio que comprende grupos alquilo que contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

Alternativamente, dicho compuesto de alquilo de aluminio puede ser uno que
5 contenga al menos dos átomos de carbono.

Considerada desde otro aspecto más, la invención proporciona un procedimiento para la polimerización de olefinas que comprende polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de metalloceno como se ha definido anteriormente en esta memoria.

10 Considerada desde otro aspecto más, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador de metalloceno como se ha definido anteriormente, que comprende la metalación de un ligando η^5 ciclopentadienilo que forma parte de un resto indenilo o indeniloide de la fórmula (IV) como se ha definido anteriormente, con un metal de transición o lantánido.

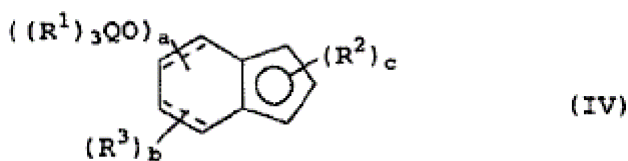
15 Alternativamente, se entenderá que el catalizador de metalloceno se puede producir por el intercambio de un ion metálico existente en un metalloceno por otro ion metálico mediante transmetalación.

El grupo siloxi o germiloxi pendiente está unido directamente a uno de los átomos de carbono en la posición 4, 5, 6 o 7 (a lo largo de esta memoria descriptiva la
20 numeración de los átomos de carbono se deriva del esquema de numeración de la IUPAC para el anillo indenilo).

Para evitar dudas, sin embargo, la invención no se refiere a los catalizadores de metalloceno que contienen solamente ligandos η^5 de ciclopentadienilo que forman parte de un resto indenilo o indeniloide que contiene solamente uno o más
25 sustituyentes siloxi o germiloxi unidos directamente en las posiciones 1, 2 o 3 y ningún otro sustituyente siloxi o germiloxi en otro sitio.

M en los catalizadores de metalloceno de la invención es preferiblemente un metal de transición del grupo 4 a 6, p.ej. un metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo y W. Sin embargo, el metal es preferiblemente Cr, Ti, Zr o Hf, particularmente
30 Cr si M es ligado por un único grupo multihapto o Ti, Zr o Hf si M está η -ligado por uno o más grupos multihapto.

Los ligandos indenilo o indeniloide (In) según la invención son de la fórmula (IV):



en la que uno o más de los átomos de carbono del anillo pueden estar reemplazados por un heteroátomo en el anillo, pero preferiblemente todos los átomos del anillo son átomos de carbono;

5 cada Q es un átomo de silicio o de germanio;
cualquiera o ambos enlaces mostrados como ----- pueden estar presentes o ausentes;

cada R^1 que puede ser el mismo o diferente, es un hidrógeno o un hidrocarbilo C_{1-20} especialmente un grupo alquenilo o alquilo, especialmente un grupo C_{1-8} , o un
10 ligando η^1 que es una amina, por ejemplo una (alquil C_{1-8})amina, siendo al menos un R^1 distinto de hidrógeno;

cada R^2 puede ser hidrógeno o un grupo unido al anillo de 5 miembros mediante un átomo de carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo o azufre, p.ej. un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , hidrocarbilo-siloxi, hidrocarbilo-oxi, hidrocarbilo-germiloxi,
15 hidrocarbilo-sililo o hidrocarbilo-germilo, particularmente un grupo hidrocarbilo unido a oxígeno, silicio, germanio o azufre; especialmente un grupo hidrocarbilo C_{1-8} , o hidrocarbilo-siloxi C_{1-20} unido al anillo mediante el átomo de oxígeno;

cada R^3 puede ser hidrógeno o un grupo unido al anillo de 6 miembros mediante un átomo de los grupos 14, 15 o 16 de la tabla periódica (IUPAC), carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo o azufre, p.ej. un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ,
20 hidrocarbilo-siloxi, hidrocarbilo-oxi, hidrocarbilo-germiloxi, hidrocarbilo-sililo o hidrocarbilo-germilo, particularmente un grupo hidrocarbilo unido a oxígeno, silicio, germanio o azufre; especialmente un grupo hidrocarbilo C_{1-8} , o hidrocarbilo-siloxi C_{1-20} unido al anillo mediante el átomo de oxígeno; o

25 dos o más grupos R^2 y/o dos o más grupos R^3 unidos a átomos adyacentes del anillo sobre el mismo anillo forman juntos un anillo condensado de 5 a 8 miembros; y opcionalmente

un R^2 o R^3 es -L-Z donde L es una cadena de 1 a 4 átomos y Z es un segundo resto, que puede ser el mismo o diferente que dicho primer resto, preferiblemente de la
30 de la fórmula (IV), y está unido a L mediante un R^2 o R^3 , si está presente, donde L es la misma cadena común a ambos restos,

a es un número entero entre 1 y 3,

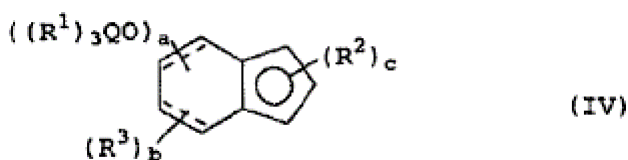
b es un número entero entre 1 y 3, y la suma de a y b no es superior a 4,

c es un número entero entre 1 y 3,

con la condición de que no más de un grupo -L-Z esté presente en cada ligando In.

Preferiblemente L-Z cuando está presente, está unido al anillo de 5 miembros, especialmente en las posiciones 1 o 3 o menos preferiblemente al anillo de 6 miembros en las posiciones 4 o 7. Preferiblemente Z esta presente y ambos restos de la fórmula (IV) son idénticos.

Algunos de los ligandos son ellos mismos nuevos y forman un aspecto adicional de la invención. Considerado desde este aspecto, se proporciona por tanto un ligando de la fórmula (IV)



en la que uno o más de los átomos de carbono del anillo pueden ser reemplazados por un heteroátomo en el anillo;

cada Q es un átomo de silicio o de germanio;

cualquiera o ambos enlaces mostrados como ----- pueden estar presentes o ausentes;

cada R^1 que puede ser el mismo o diferente, es un hidrógeno o un hidrocarbilo C_{1-20} especialmente un grupo alquenoilo o alquilo, especialmente un grupo C_{1-8} , o un ligando η^1 que es una amina, siendo al menos un R^1 distinto de hidrógeno en al menos un grupo $(R^2)_3QO-$ que está presente en la posición 4 o 7;

cada R^2 puede ser hidrógeno o un grupo unido al anillo de 5 miembros mediante un átomo de los grupos 14, 15 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno o azufre, p.ej. un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , hidrocarbilo-siloxi, hidrocarbilo-oxi, hidrocarbilo-germiloxi, hidrocarbilo-sililo o hidrocarbilo-germilo, particularmente un grupo hidrocarbilo unido a oxígeno, silicio, germanio o azufre;

cada R^3 puede ser hidrógeno o un grupo unido al anillo de 6 miembros mediante un átomo de los grupos 14, 15 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno o azufre, p.ej. un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , hidrocarbilo-siloxi, hidrocarbilo-oxi, hidrocarbilo-germiloxi, hidrocarbilo-sililo o hidrocarbilo-germilo, particularmente un grupo hidrocarbilo unido a oxígeno, silicio, germanio o azufre; o

dos o más grupos R^2 y/o dos o más grupos R^3 unidos a átomos adyacentes del anillo sobre el mismo anillo forman juntos un anillo condensado de 5 a 8 miembros; y opcionalmente

5 un R^2 o R^3 es -L-Z donde L es una cadena de 1 a 4 átomos y Z es un segundo resto, que puede ser el mismo o diferente que dicho primer resto, preferiblemente de la de la fórmula (IV), y está unido a L mediante un R^2 o R^3 , si está presente, donde L es la misma cadena común a ambos restos,

a es un número entero entre 1 y 3,

b es un número entero entre 1 y 3, y la suma de a y b no es superior a 4,

10 c es un número entero entre 1 y 3,

con la condición de que no más de un grupo -L-Z esté presente en cada ligando I_n) y las sales y complejos del mismo.

Para evitar dudas, los ligandos I_n incluyen restos indenilo/indeniloide homocíclicos o heterocíclicos que se pueden condensar opcionalmente con otros
15 anillos.

Por condensado o no condensado, se indica que el ligando indenilo o indeniloide puede tener dos carbonos o heteroátomos que forman parte también de un anillo adicional que puede estar a su vez condensado o un anillo carbocíclico o heterocíclico opcionalmente sustituido etc. Por ejemplo el anillo fluorenilo está incluido
20 en esta invención.

Por homocíclico o heterocíclico se indica que cualquier anillo del ligando indenilo o del ligando indeniloide puede tener solamente átomos de carbono en el anillo (esto es, homocíclico o isocíclico) o puede tener átomos en el anillo distintos de carbono (heterocíclico). Tales heteroátomos del anillo pueden ser, por ejemplo,
25 independientemente uno de otro, N, S, Se, O, P, B o Si.

Las variables a, b y c son todas preferiblemente 1 o 2, especialmente 1.

Los ligandos I_n preferidos son aquellos en los que al menos un grupo de la fórmula $-OQ(R^1)_3$ es un grupo siloxi o germiloxi unido a la posición 4 o a la posición 7. También son preferidos los ligandos I_n en los que uno o más de dichos resto o restos
30 de la fórmula (IV) contienen 2 grupos de la fórmula $(R^1)_3QO-$, por ejemplo uno de tales grupos en la posición 4 y uno en la posición 7 en el anillo indenilo o indeniloide.

En una realización, uno de los grupos R^1 es una amina, p.ej. alquilamina, unida al átomo de Si o de Ge por medio de un átomo de carbono de dicha amina, en la que el átomo de nitrógeno actúa como un ligando σ coordinando cualquier ion metálico
35 presente. En dicha realización se prefiere que L-Z esté ausente.

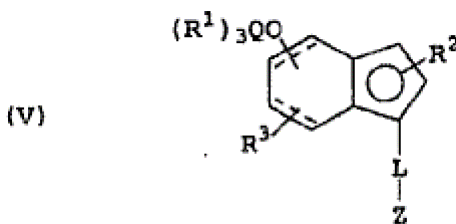
Los ligandos de In especialmente preferibles son aquellos en los que un grupo R^2 es de la fórmula -L-Z. Son particularmente preferidos aquellos en los que -L-Z está presente en la posición 1 y/o en los que Z es otro resto de la fórmula (IV), preferiblemente unido a L por medio de un grupo R^2 .

5 En los ligandos In, incluyendo aquellos tipos preferidos como se describen aquí, L es preferiblemente de la fórmula $(C(R^2)_2)_q$ o $Si(R^2)_2$ en la que q es uno o 2 o más, p.ej. 1 a 3 y R^2 es como se ha definido aquí anteriormente, pero no puede representar un grupo L-Z) pero es preferiblemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, en especial preferiblemente L es $(CH_2)_q$ o $(Si(CH_3)_2)$ y q es 1 a 3.

10 Los compuestos de la fórmula (III) son preferiblemente de la fórmula $(Lig)_2 M(A)_n$ en la que M, A y n son como se han definido aquí anteriormente; y $(Lig)_2$ es un ligando In en el cual un grupo R^2 en dicho primer resto de la fórmula (IV) es -L-Z, donde L es preferiblemente de la fórmula $(CR^2)_2$, $((CR^2)_2)_2$ o $Si(R^2)_2$ en la que R^2 es como se ha definido aquí anteriormente, pero es preferiblemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y Z es un segundo resto preferiblemente de la fórmula (IV) que puede ser o no el mismo que el primer resto de la fórmula (IV), con la condición de que L esté unido a la posición 1 en dicho segundo resto de la fórmula (IV).

Preferiblemente, en el resto o restos de la fórmula (IV) de ligandos In no hay ninguna otra sustitución aparte de los sustituyentes $OQ(R^1)_3$ y R^2 ; esto es $R^3 \approx H$.

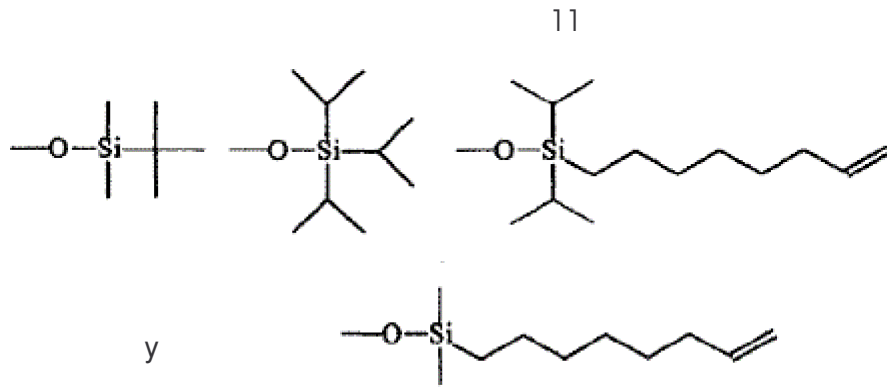
20 Los ligandos In particularmente preferidos usados según los distintos aspectos de la presente invención, son los de la fórmula (V)



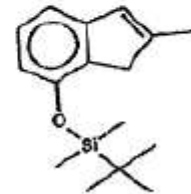
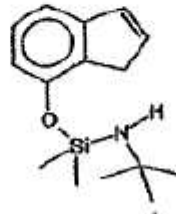
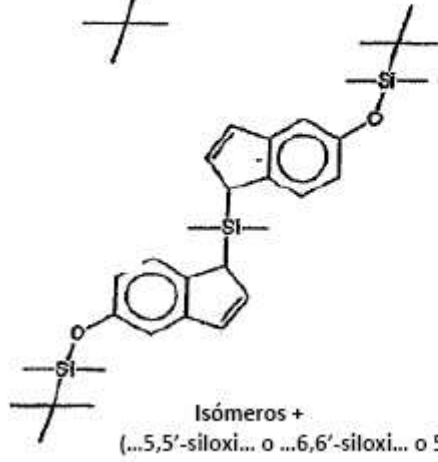
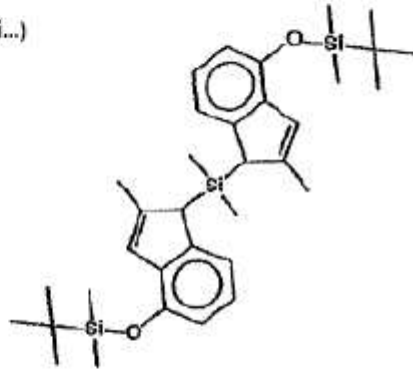
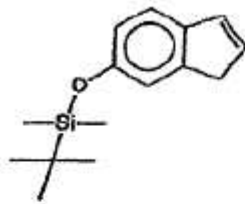
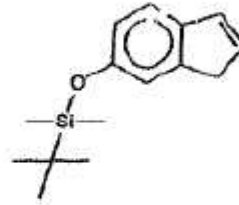
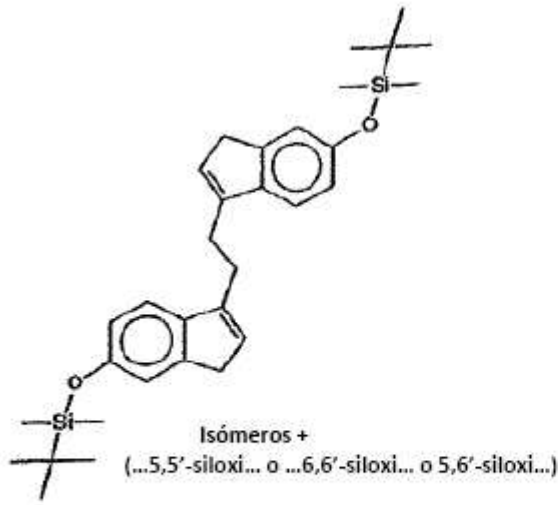
(en la que R^1 , R^2 , R^3 , Q y L-Z son como se han definido aquí anteriormente).

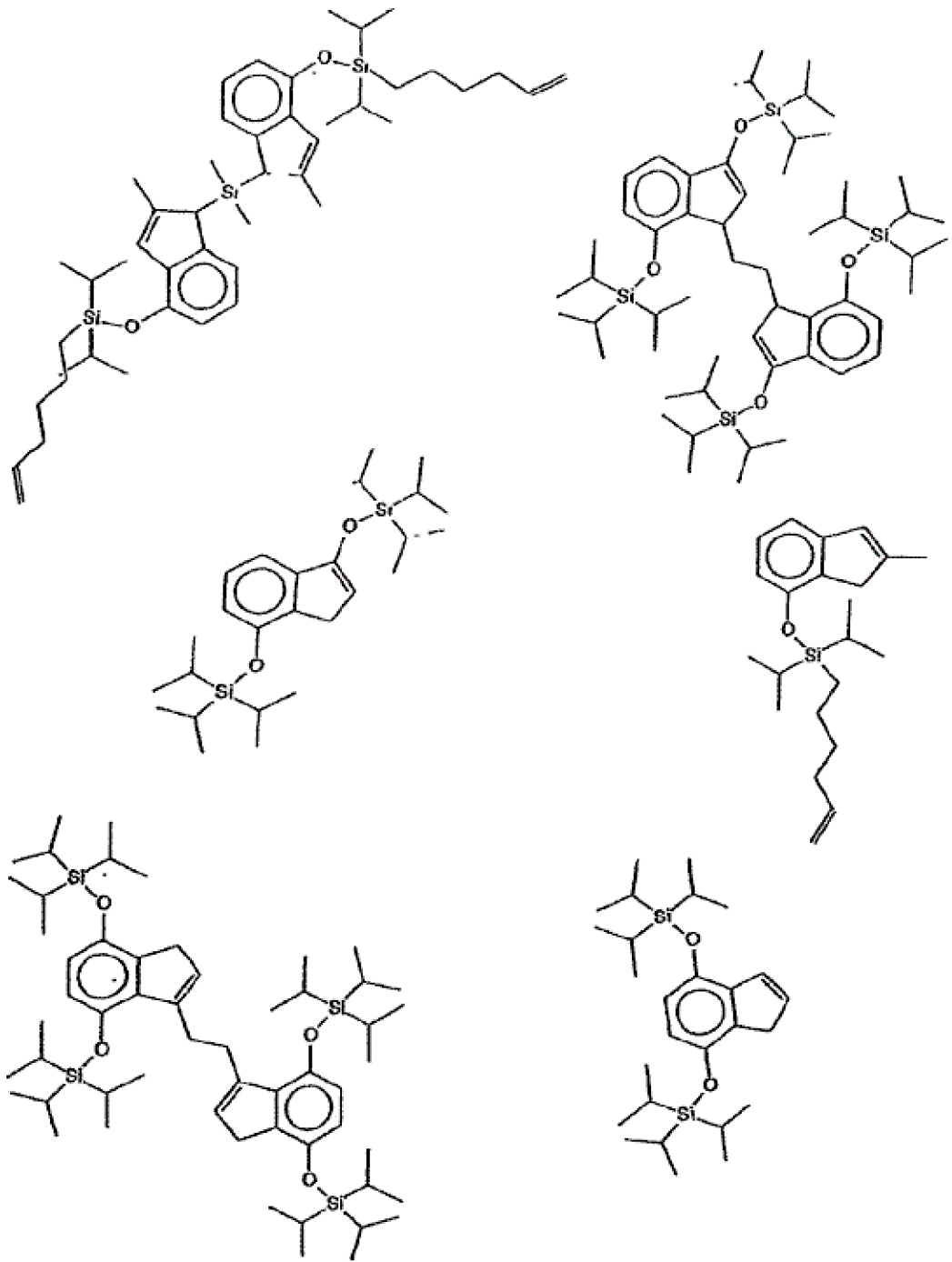
25 Preferiblemente en los ligandos In, L es preferiblemente de la fórmula $(C(R^2)_2)_2$ o $Si(R^2)_2$ en las que R^2 es como se ha definido aquí anteriormente (pero no es L-Z) y es preferiblemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, por ejemplo metilo.

Los ejemplos de grupos $(R^1)_3QO$ adecuados en los que Q = Si en los procatalizadores de metalloceno de la invención incluyen: $OSi(CH_3)_2N(\text{alquilo } C_{1-6})H$

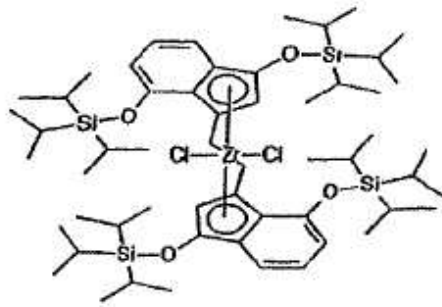


Así, los ejemplos típicos de ligandos de la fórmula In incluyen mono o bisaniones de los siguientes monoindenos y bisindenos con puente:

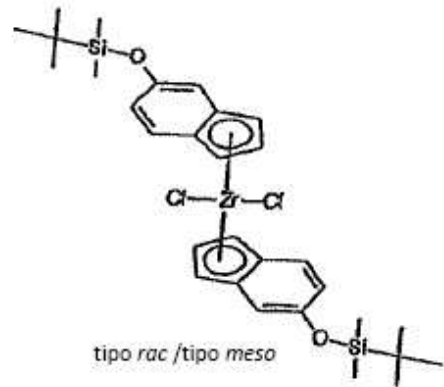
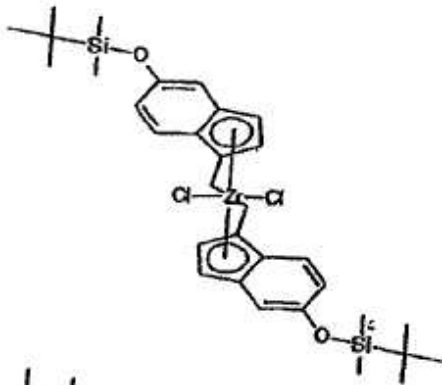
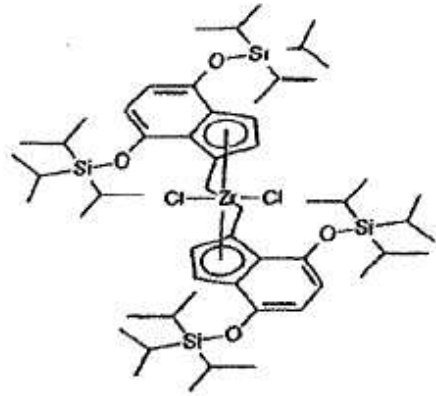




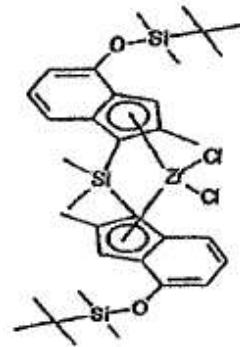
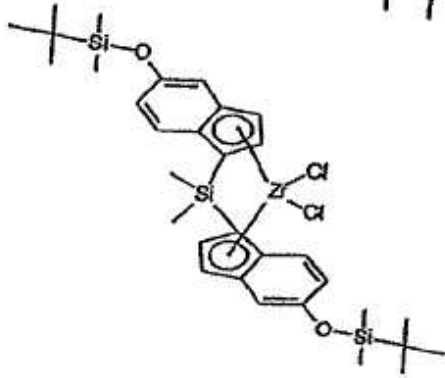
Ejemplos típicos de los catalizadores de metalloceno de la invención, por tanto, incluyen:

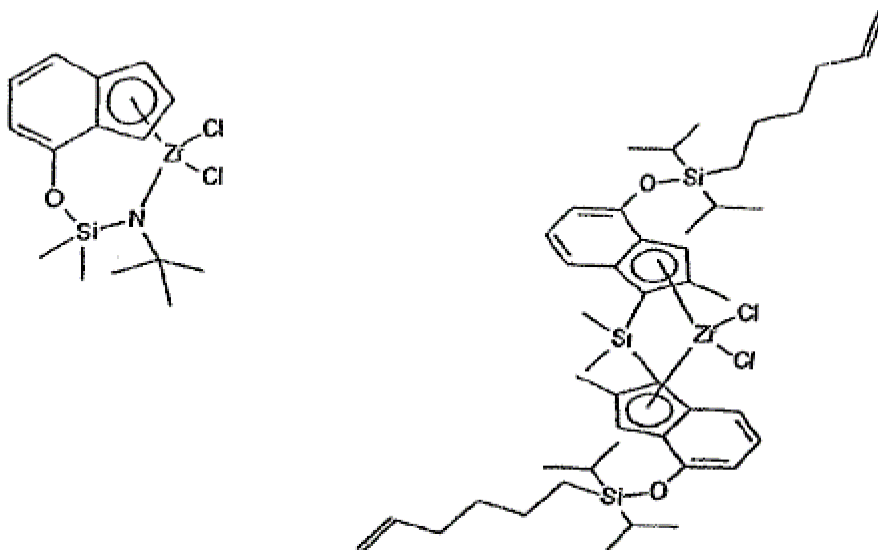


rac / meso



tipo rac / tipo meso





Ejemplos de otros ligandos η particulares son bien conocidos por la bibliografía técnica y de patentes relacionada con los catalizadores de metalloceno para polimerización de las olefinas, p.ej. los documentos EP-A-35242 (BASF), EP-A-129368

5 (Exxon), EP-A-206794 (Exxon), WO 97/28170 (Borealis), EP-A-318048, EP-A-643084, EP-A-69951, EP-A-410734, EP-A-128045, EP-B-35242 (BASF), EP-B-129368 (Exxon) y EP-B-206794 (Exxon). Estos incluyen

- 10 ciclopentadienilo,
 indenilo,
 fluorenilo,
 octahidrofluorenilo,
 metilciclopentadienilo,
 1,2-dimetilciclopentadienilo,
 15 pentametilciclopentadienilo,
 pentil-ciclopentadienilo,
 2-dimetil-*terc*butilsiloxi-inden-1-ilo,
 n-butilciclopentadienilo,
 1,3-dimetilciclopentadienilo,
 20 4,7-dimetilindenilo,
 1-etil-2-metilciclopentadienilo,
 tetrahidroindenilo, y
 metoxiciclopentadienilo.

Por un resto ligando σ se indica un grupo unido al metal en uno o más sitios mediante un único átomo, p.ej. un átomo de hidrógeno, halógeno, silicio, carbono, oxígeno, azufre o nitrógeno. Ejemplos de tales ligandos incluyen:

- amido
- 5 halogenuros (p.ej. cloruro y fluoruro),
- hidrógeno,
- tri-hidrocarbilo C_{1-12} -sililo o -siloxi (p.ej. trimetilsililo),
- tri-hidrocarbilo C_{1-6} -fosfimido (p.ej. triisopropilfosfimido),
- hidrocarbilo C_{1-12} o hidrocarbiloxi (p.ej. metilo, etilo, fenilo, bencilo y metoxi),
- 10 di-hidrocarbilo C_{1-6} -amido (p.ej. dimetilamido y dietilamido), y
- heterociclico de 5 a 7 miembros en el anillo (p.ej. pirrolilo, furanilo y pirrolidinilo).

Los ligandos indenilo o indeniloide con siloxi o germiloxi usados según los distintos aspectos de la invención se pueden preparar por cualquier medio conveniente, por ejemplo por reacción de una indanona correspondiente, o un análogo de la misma (por ejemplo una 9-fluorenona) en la que un anillo de 6 miembros condensado con el anillo de 5 miembros está directa o indirectamente sustituido con un grupo hidroxilo. Dichos compuestos (p.ej. 2-hidroxi-9-fluorenona y 4- y 5-hidroxi-indanona, que se pueden comprar de Aldrich) están comercialmente disponibles. Alternativamente, se pueden usar como materiales de partida indenos apropiados sustituidos con hidroxilo u otras estructuras policíclicas que contienen el esqueleto de indeno y con uno o más grupos hidroxilo apropiados.

Estos materiales de partida se pueden hacer reaccionar con un compuesto de la fórmula $(R^1)_3QHal$ en la que R^1 y Q son como se han definido anteriormente y Hal es un haluro apropiado, por ejemplo cloruro, bromuro o yoduro (siendo preferido el cloruro) en un disolvente adecuado, por ejemplo N,N-dimetilformamida (DMF) o diclorometano.

Se puede utilizar catálisis covalente para ayudar en tales reacciones, p.ej. se pueden emplear cantidades efectivas de trietilamina, 1,8-diazobicyclo[5,6,0]undec-7-eno (DBU) o imidazol.

30 Cuando los materiales de partida comprenden más de un grupo hidroxilo tales reacciones permiten la formación de compuestos siloxi o germiloxi mono- o bis-sustituidos. Además, es posible también hacer reaccionar una indanona de partida apropiada, por ejemplo 4-hidroxi-indan-1-ona con dos equivalentes de compuesto de la fórmula $(R^1)_3QHal$, que pueden ser o no el mismo, para obtener el correspondiente bis-éter de 1,4-dihidroxi-ind-1-eno mediante el atrapamiento del tautómero enol.

Los compuestos apropiados de siloxi o germiloxi se pueden convertir entonces, por ejemplo, por un procedimiento de dos etapas que implica convertir la indanona en una hidrazona (p.ej. por reacción con tosíl-hidrazina), en presencia de una cantidad efectiva de ácido sulfúrico en metanol; seguido por reacción de la hidrazona así
5 formada con una base apropiada, p.ej. un compuesto organolitio, tal como metillitio o butillitio. La reacción parental aquí es comúnmente conocida como reacción de Shapiro. Las bases particulares de uso a este respecto incluyen t-BuLi, n-BuLi, diisopropilamido de litio, t-BuOK, trialquilaminas, dialquil-magnesio, cloruro de alquilmagnesio, alquil-CuLi y dialquil-cinc que se pueden usar conjuntamente con un
10 disolvente adecuado. Si es necesario, se puede añadir un donador tal como el dimetoxietano al medio de reacción que contiene la hidrazona antes de la adición de la base.

Alternativamente, el grupo ceto de la indanona puede ser fácilmente reducido en condiciones estándar (p.ej. borohidruro de sodio en metanol y/o tetrahidrofurano
15 (THF)) seguido por deshidratación para formar el compuesto deseado de indeno o que contiene el esqueleto de indeno.

Si la formación de un ligando bisindenilo o bisindeniloide (esto es un ligando "*handcuff*" como se ha definido aquí anteriormente) es deseable, se pueden hacer reaccionar dos equivalentes (que pueden ser o no el mismo) de 1H- o 3H-indeno etc.
20 con una base apropiada, p.ej. un compuesto organolitio, tal como metillitio o butillitio. Las bases y disolventes particulares de uso a este respecto, son como se han definido aquí anteriormente. Si fuera necesario, se puede añadir un donador tal como dimetoxietano al medio de reacción que contiene el apropiado 1H- o 3H-indeno etc. antes de la adición de la base.

El anión o aniones, según sea apropiado, se pueden hacer reaccionar con una molécula de la fórmula LG_1-L-LG_2 (en la que L es como se ha definido aquí anteriormente y LG_1 y LG_2 representan cualquiera de los grupos salientes apropiados que pueden ser o no el mismo, por ejemplo bromuro, tosilo, cloruro etc., para formar de este modo el ligando bisindenilo deseado. Alternativamente, un ligando "*handcuff*"
25 se puede formar por un procedimiento de dos etapas en el cual un equivalente de un primer anión indenilo se hace reaccionar con un equivalente de LG_1-L-LG_2 y el indeno resultante o molécula equivalente sustituido con $-L-LG_2$ se puede hacer reaccionar con una segunda molécula de anión para formar de este modo el ligando bisindenilo/bis
30 indeniloide deseado.

Alternativamente, cuando R^3 es de la fórmula -L-Z, el puente de indenilo a indenilo se puede conseguir utilizando los métodos descritos en el documento WO96/38458 (Montell).

La formación del metalloceno deseado se efectúa por la reacción del ligando deseado con una cantidad apropiada de base, p.ej. un compuesto organolitio, tal como metillitio o butillitio (esto es, cuando se desea la formación de un monoligando η^5 , se usa un equivalente de base y cuando se usa un ligando bisindenilo (esto es, un ligando bis η^5) se pueden usar dos equivalentes de base. Las bases y disolventes particulares de uso a este respecto, son como se han definido aquí anteriormente. Si fuera necesario, se puede añadir un donador tal como dimetoxietano al medio de reacción que contiene el apropiado 1H- o 3H- indeno etc. antes de la adición de la base.

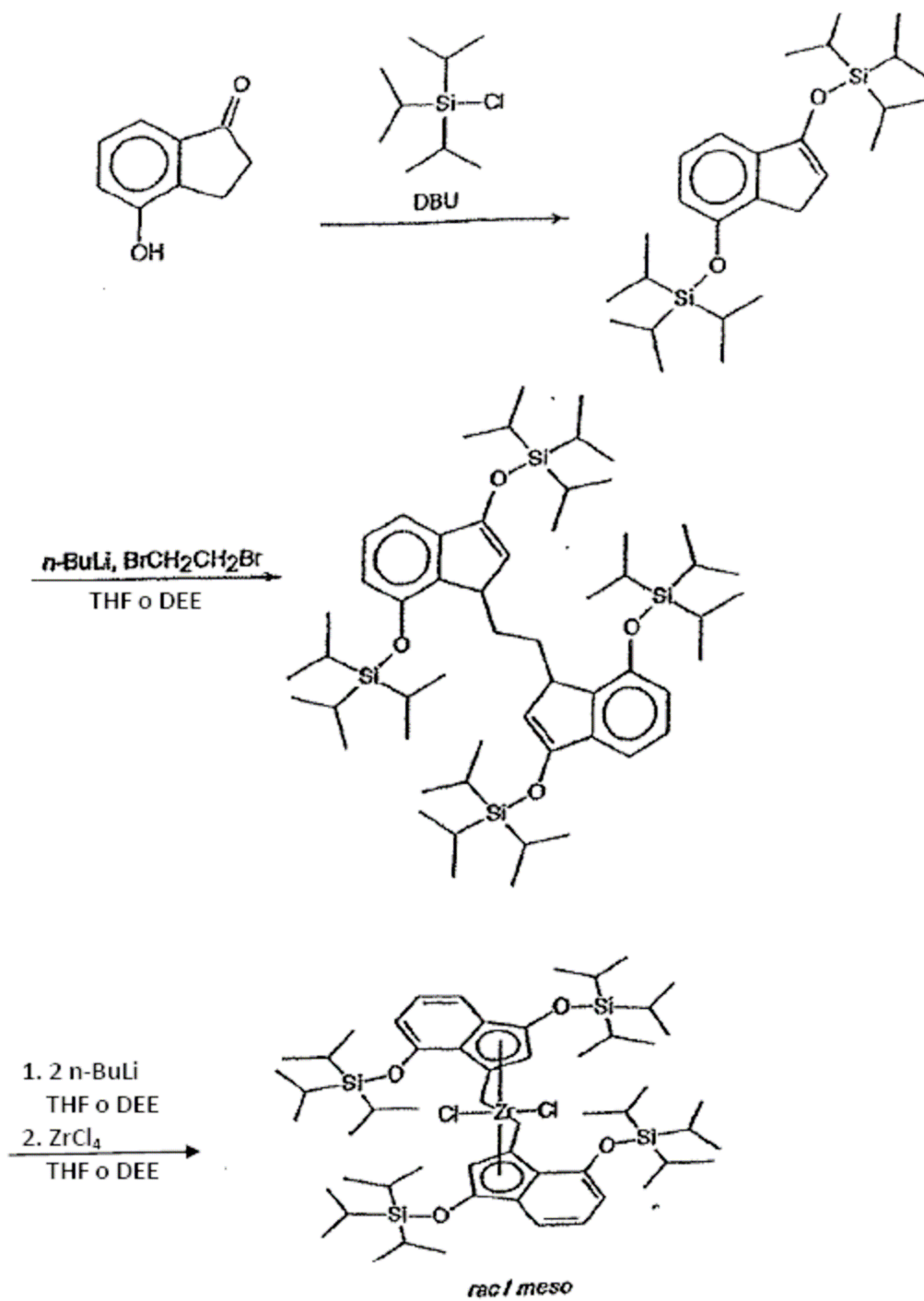
El ligando puede ser metalado convencionalmente, p.ej. por reacción con un haluro del metal M, preferiblemente en un disolvente orgánico, p.ej. un hidrocarburo o una mezcla hidrocarburo/éter. Los ligandos de siloxi-ciclopentadienilo o germiloxi-ciclopentadienilo con puente se pueden construir por reacción de un ligando de siloxi- o germiloxi- monociclopentadienilo con un agente de formación de puentes (p.ej. $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$) o con un agente de formación de puentes y un ligando η adicional (p.ej. un ligando de ciclopentadienilo diferente o con un ligando de indenilo, fluorenilo, etc).

Una estrategia alternativa a los complejos se plantea también cuando el siloxiciclopentadieno reacciona con $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ o $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ seguido por Me_3SiCl para obtener el complejo directamente. También, el trimetilsilil(siloxi)-ciclopentadieno reacciona con ZrCl_4 para obtener el complejo directamente.

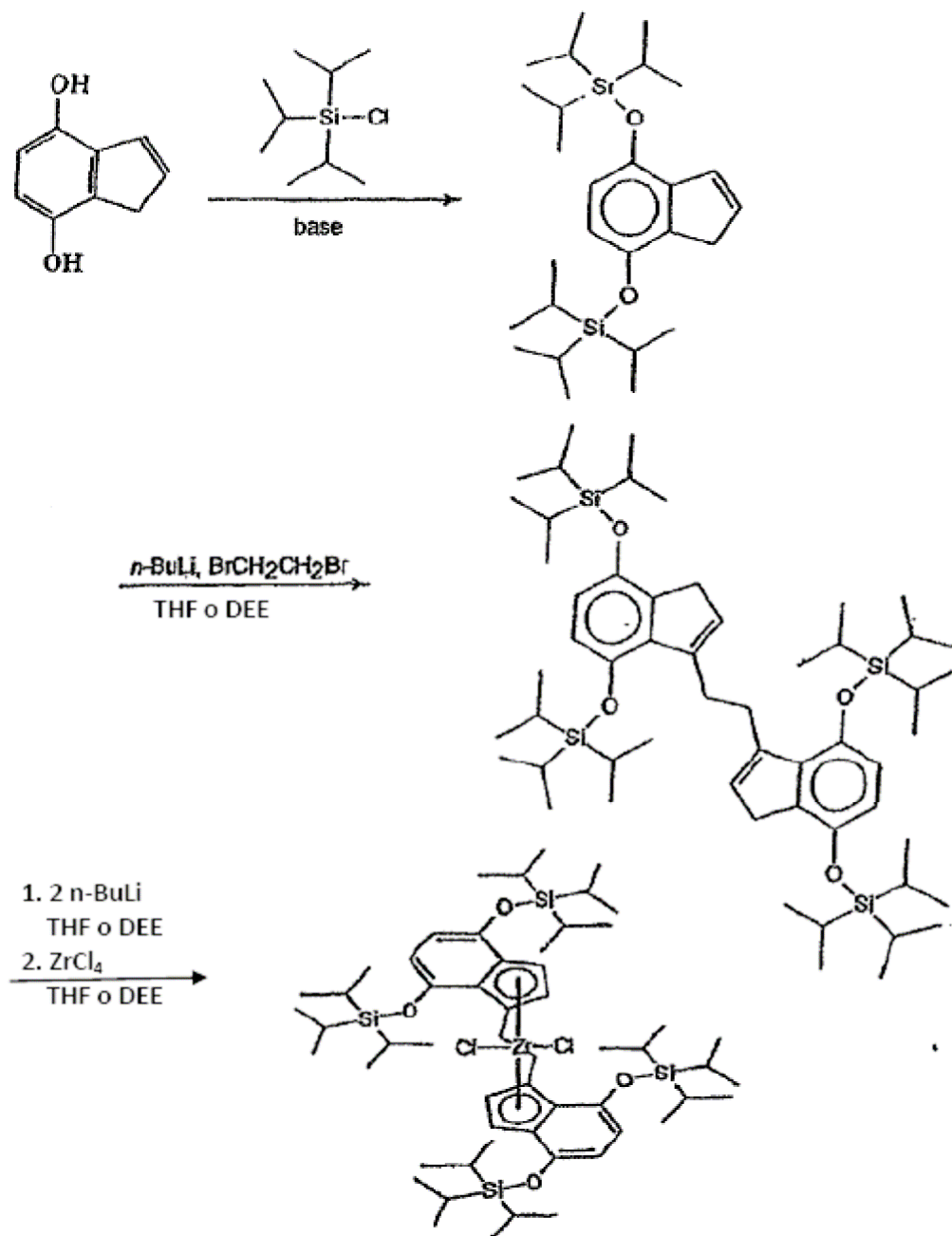
Se pueden introducir otros ligandos σ distintos de cloro por desplazamiento de cloro desde un cloruro metálico de ligando η por reacción con un reactivo nucleófilo apropiado (p.ej. cloruro de metillitio o de metilmagnesio) o utilizando, en lugar de un haluro de metal, un reactivo tal como tetrakisdimetilamidotitanio o compuestos metálicos con mezcla de ligandos de cloro y de dimetilamido.

Los aspectos de estas estrategias sintéticas se ilustran en los siguientes esquemas que solamente tienen fines ilustrativos:

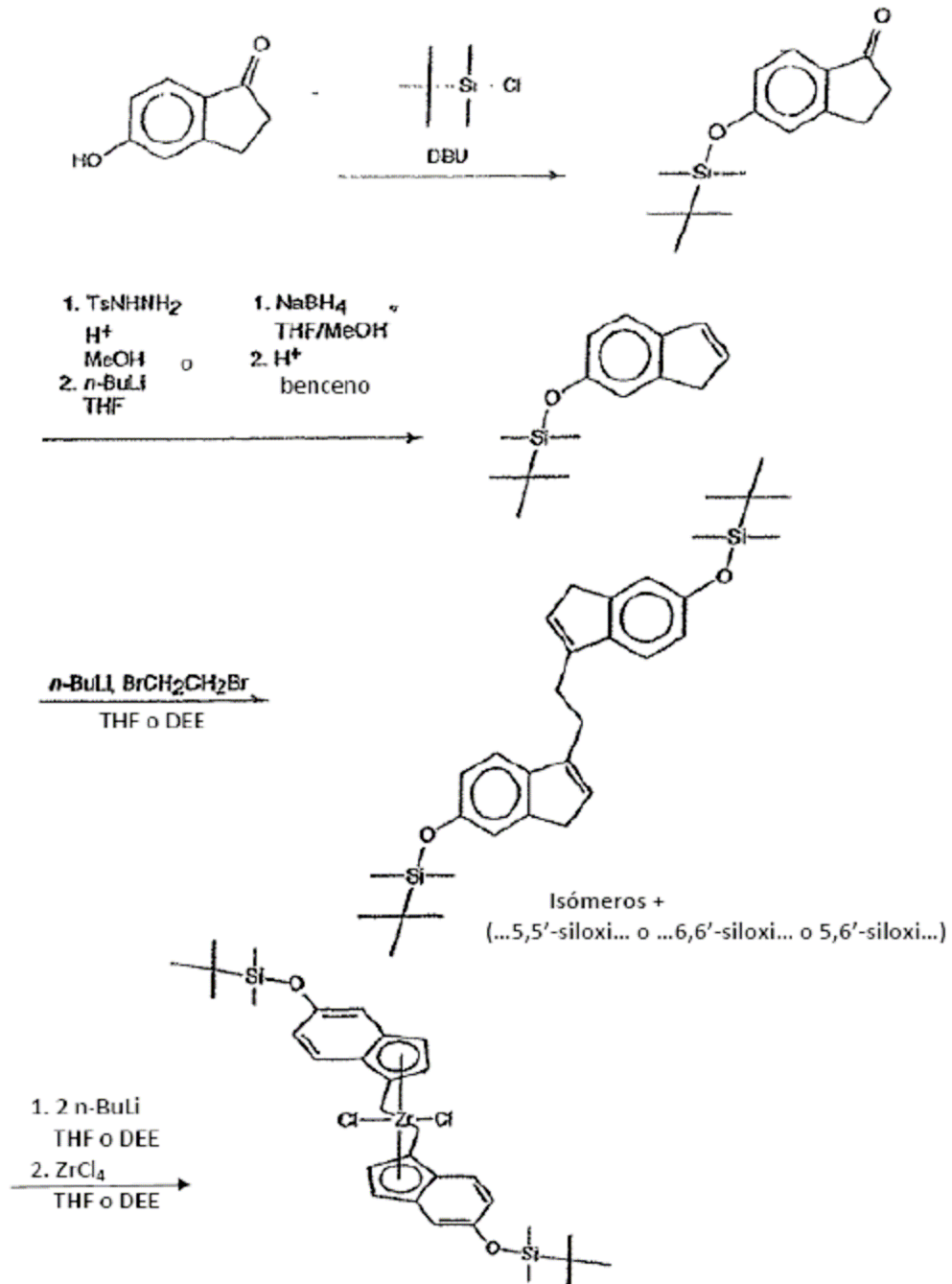
Esquema 1 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de *rac/meso*-[etilenobis(3,7-di(triisopropilsiloxi)inden-1-il)]zirconio



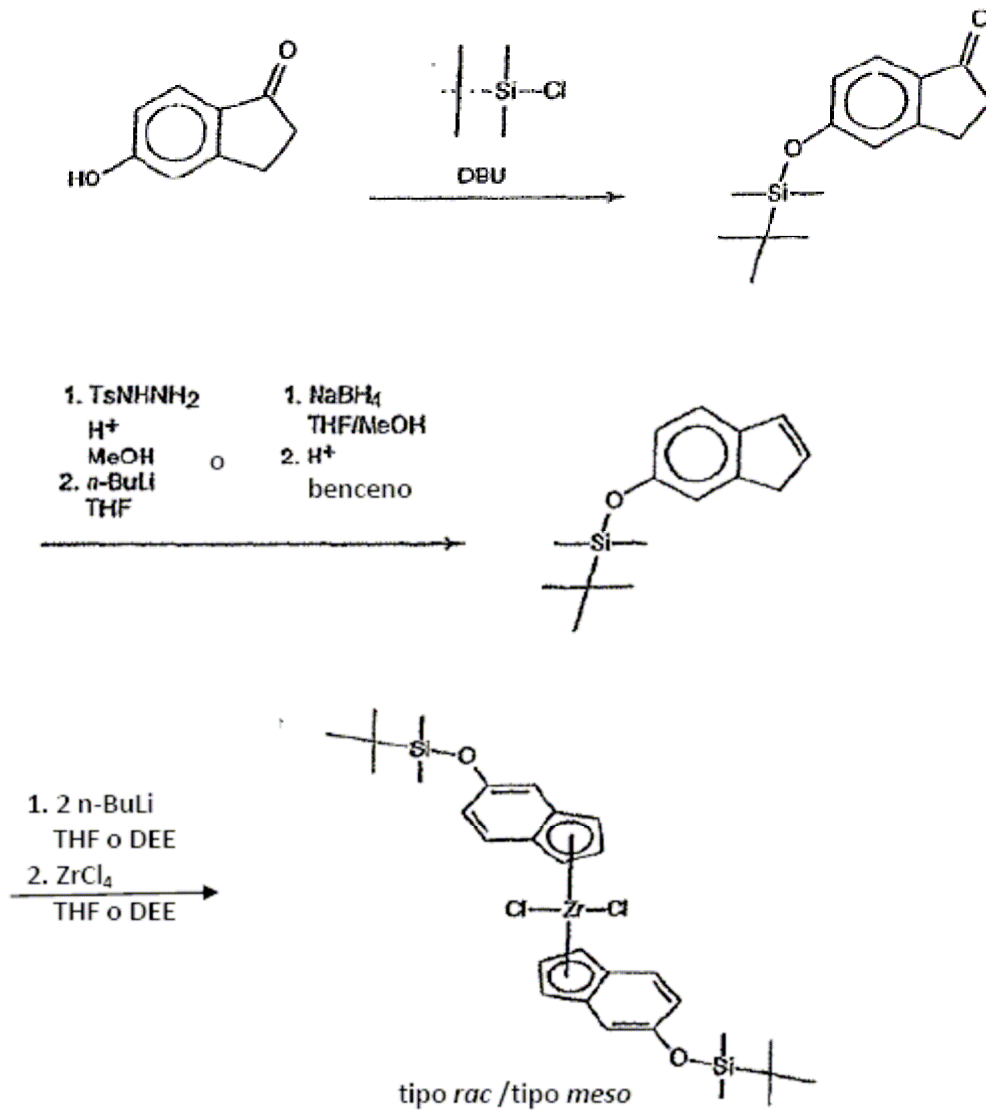
Esquema 2 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de *rac/meso*-[etilenobis(4,7-di(tri-isopropilsiloxi)inden-1-il)]zirconio



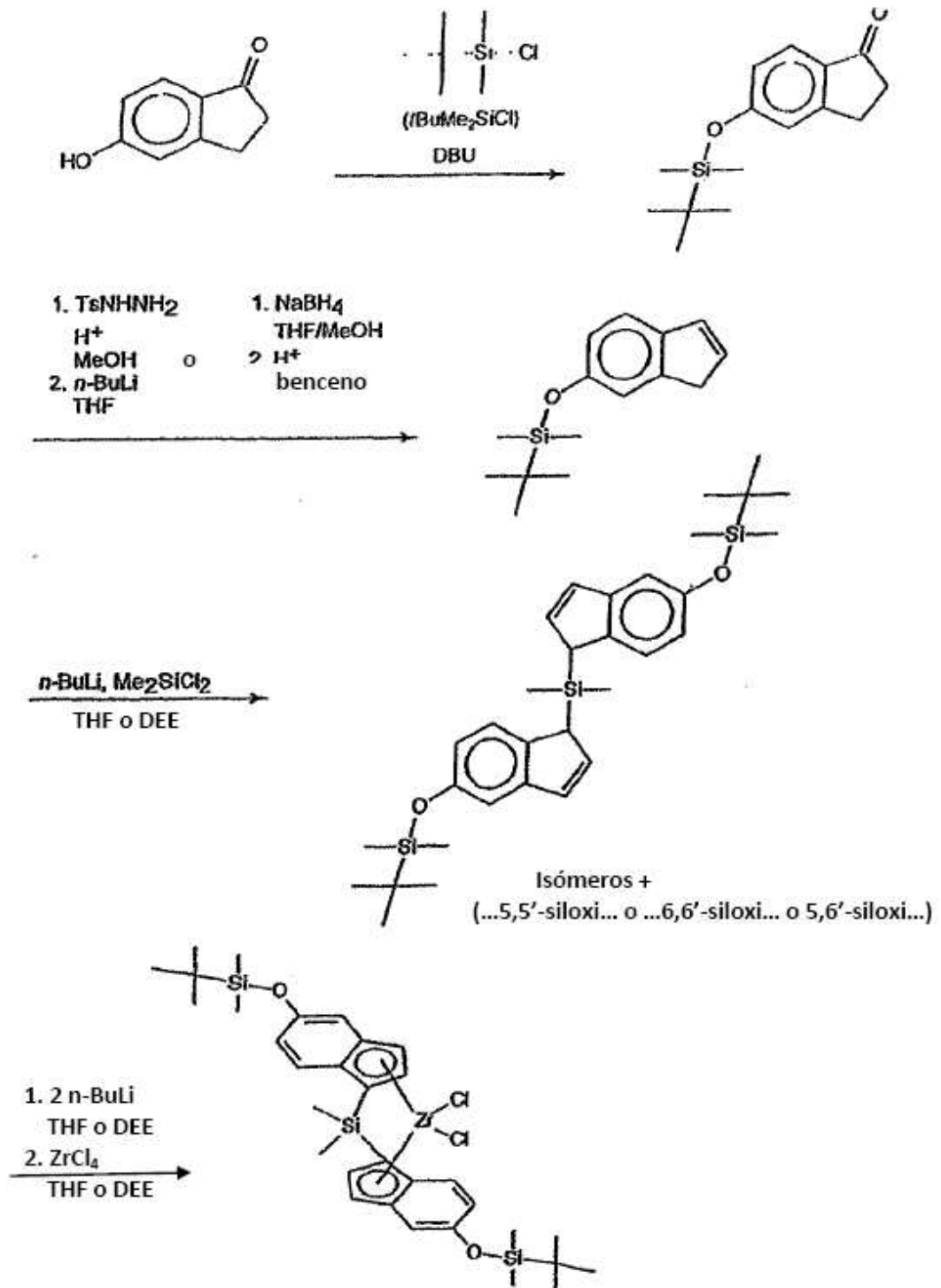
Esquema 3 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de *rac/meso*-[etilenobis(5-*tert*-butildimetilsiloxi)indenil]zirconio



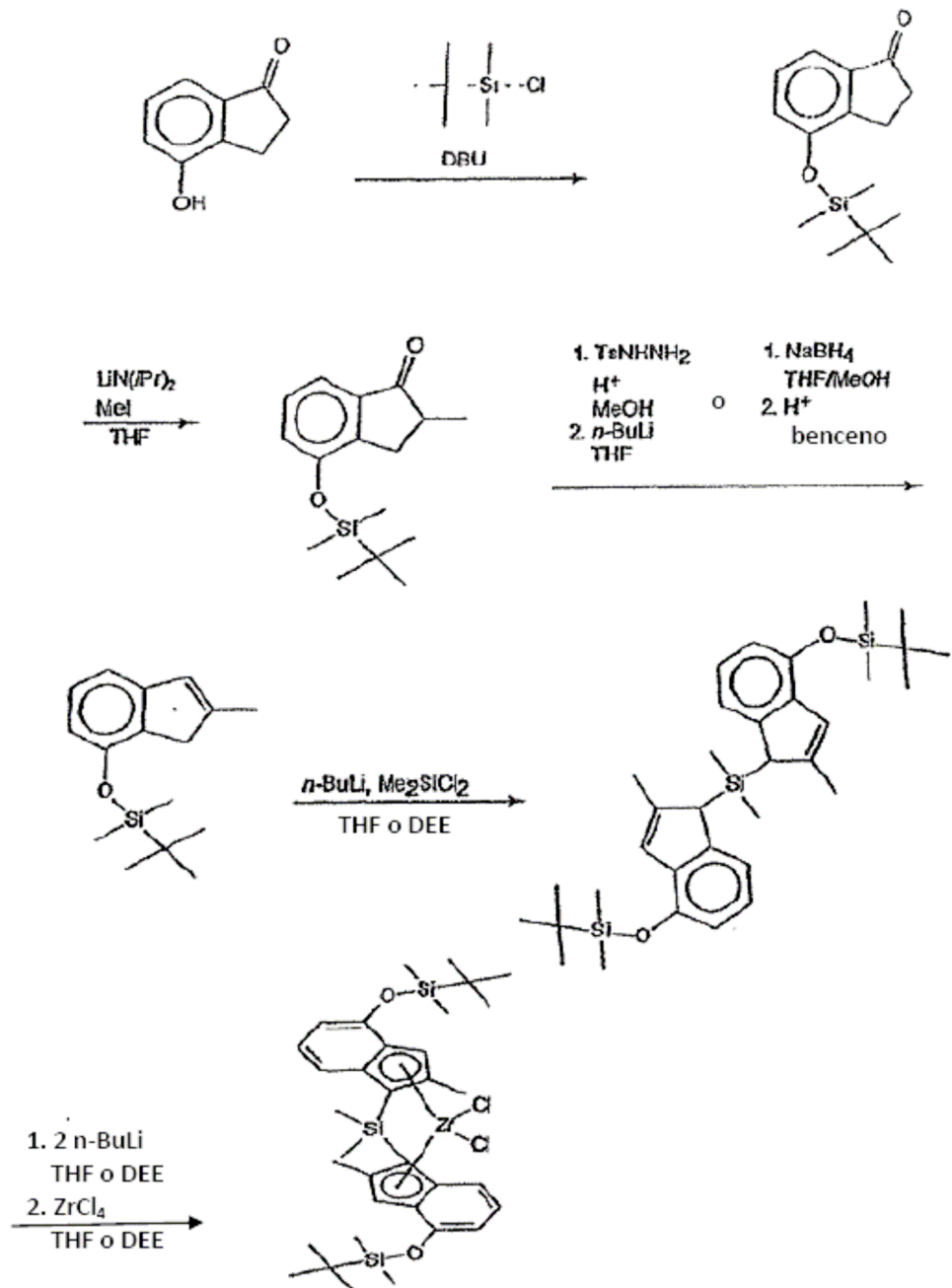
Esquema 4 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de bis-(5-*tert*-butildimetilsiloxi)indenil)]zirconio



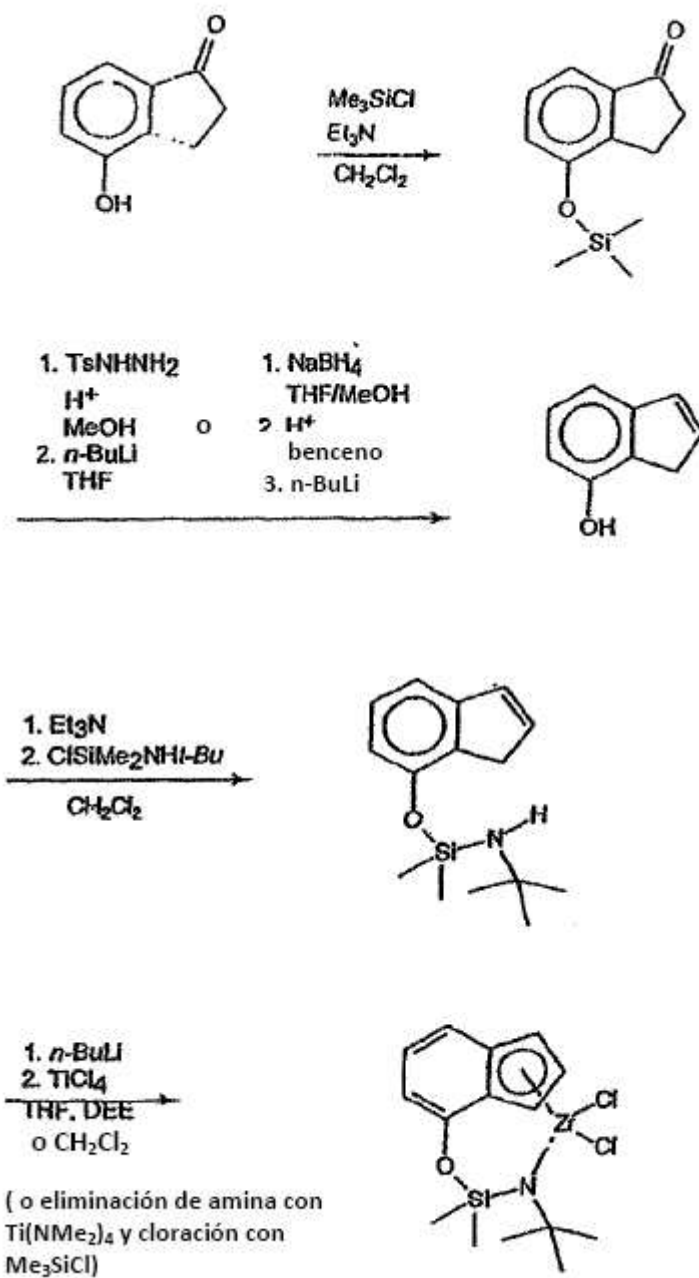
Esquema 5 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de *rac/meso*-[dimetilsililenobis(5-*terc*-butildimetilsiloxi)indenil]zirconio



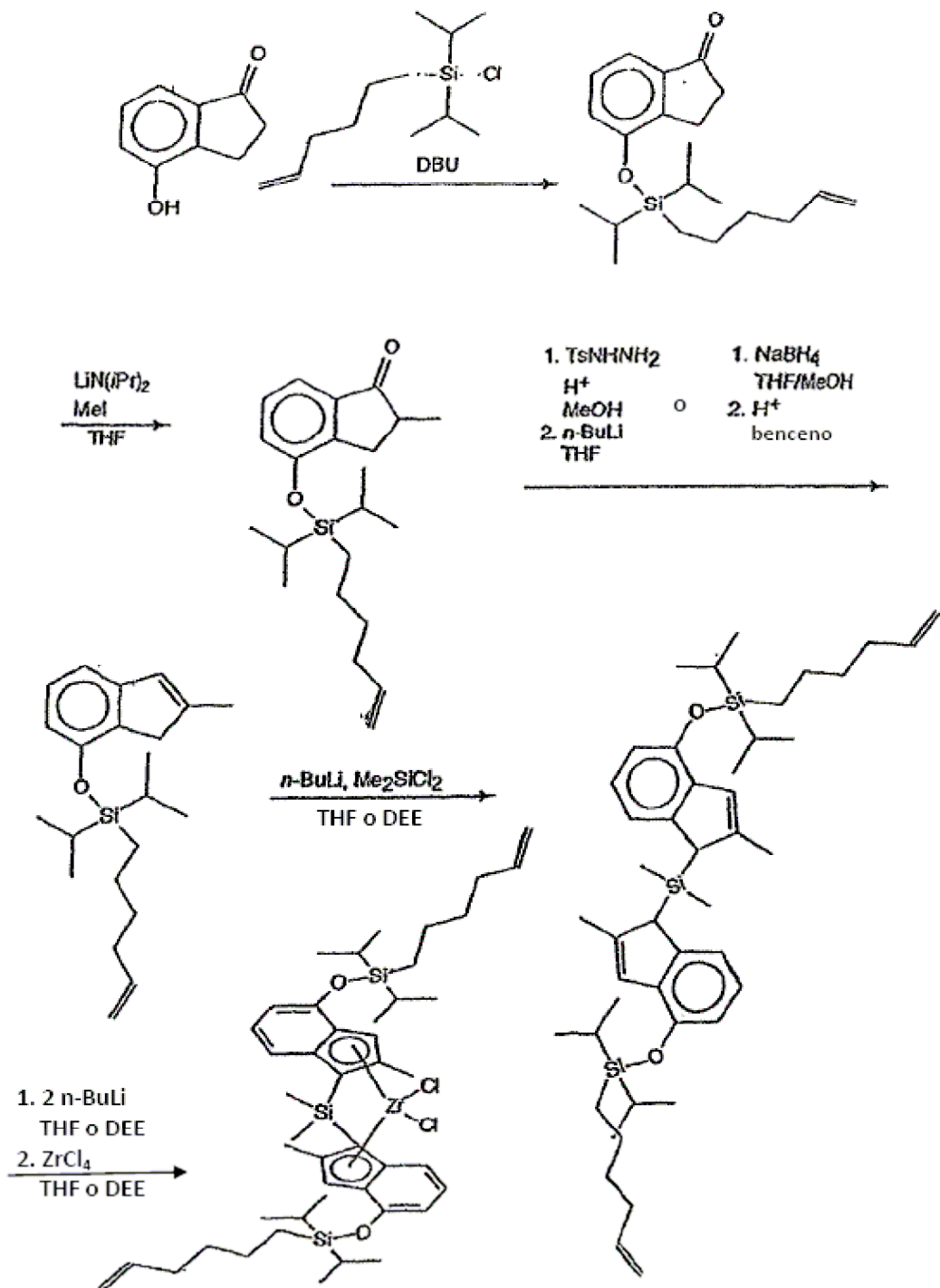
Esquema 6 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de *rac/meso*-[dimetilsililenobis(4-(*terc*-butildimetilsiloxi)-2-metilindenil)]zirconio



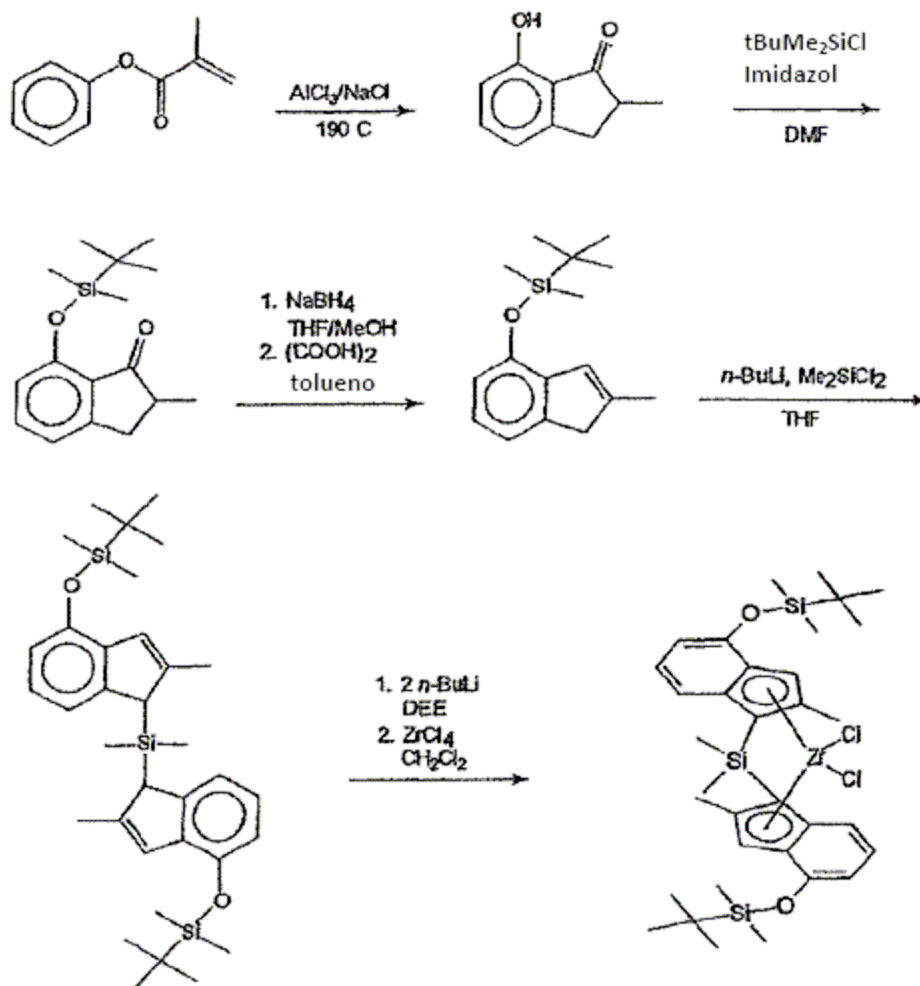
Esquema 7 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de (N-*terc*-butilamido)(dimetil)(η^5 -inden-4-iloxi)silanotitanio



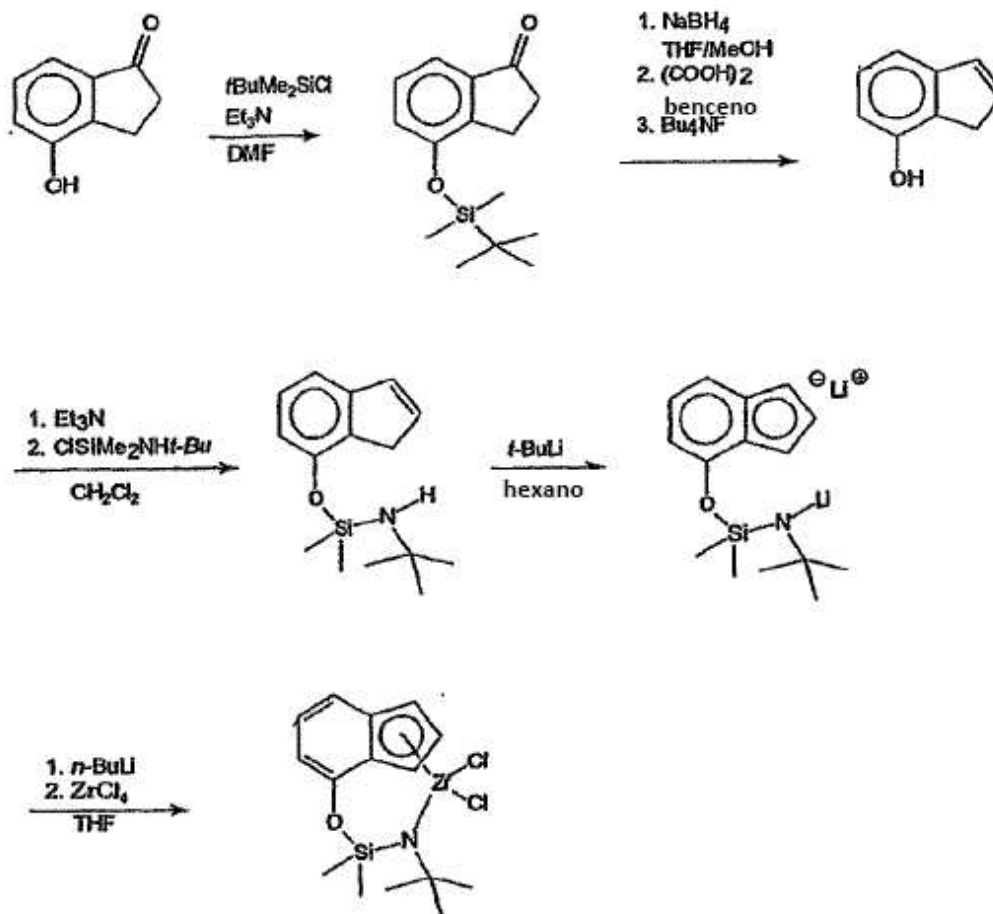
Esquema 8 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de *rac/meso*-[dimetilsililenobis(4-(diisopropilhexenilsiloxi)-2-metilindenil)]zirconio



Esquema 9 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de *rac*-[dimetilsililenobis(4-(*terc*-butildimetilsiloxi)-2-metilindenil)]zirconio



Esquema 10 – Estrategia para la síntesis de dicloruro de (N-*tert*-butilamido)(dimetil)(η^5 -inden-4-iloxi)silanozirconio



5

El cocatalizador del esquema 6 es particularmente adecuado en la preparación de polipropileno isotáctico y el cocatalizador del esquema 7 es particularmente adecuado en la producción de polipropilenos a alta temperatura.

10 El catalizador y cocatalizador de metaloceno se pueden introducir en el reactor de polimerización por separado o juntos o, más preferiblemente se les hace pre-reaccionar y el producto de su reacción se introduce en el reactor de polimerización.

15 Como se ha mencionado antes, el sistema catalizador de la polimerización de olefinas de la invención comprende (i) un catalizador de metaloceno en el cual el metal es coordinado por un ligando η^5 de ciclopentadienilo que forma parte de un resto indenilo o indeniloide, caracterizado porque dicho resto está sustituido en la posición 4

o 7 con un grupo siloxi o germiloxi pendiente; y normalmente (ii) un compuesto de alquilo de aluminio (u otro cocatalizador apropiado), o el producto de reacción del mismo.

Aunque el compuesto de alquilo de aluminio puede ser un trialquilo de aluminio (p.ej. trietilaluminio (TEA)) o un haluro de dialquilo de aluminio (p.ej. cloruro de dietilaluminio (DEAC)), preferiblemente es un alumoxano, o bien MAO (metilalumoxano) o un alumoxano distinto de MAO, tal como un isobutilalumoxano; p.ej. TIBAO (tetraisobutilalumoxano) o HIBAO (hexaisobutilalumoxano). Alternativamente, sin embargo, los catalizadores de metalloceno alquilados (p.ej. metilados) de la invención se pueden usar con otros cocatalizadores, p.ej. compuestos de boro tales como $B(C_6F_5)_3$, $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$, $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$ o $Ni(CN)_4[B(C_6F_5)_3]_4^{2-}$.

Sin embargo, cuando el metal del catalizador es un metal de transición del grupo 3, esto es, Sc, Y, La o Ac, no se requiere co-activador porque tales tipos de catalizadores ya están en forma activa, p.ej. compuestos de la fórmula In_2ScH en la que In es como se ha definido aquí anteriormente y comprende 2 restos de la fórmula (IV).

El catalizador y cocatalizador de metalloceno se pueden introducir en el reactor de polimerización por separado o juntos o, más preferiblemente se les hace pre-reaccionar y el producto de su reacción se introduce en el reactor de polimerización.

Si se desea, se pueden utilizar el catalizador, la mezcla de catalizador/cocatalizador o un producto de la reacción de catalizador/cocatalizador en una forma sin soporte, p.ej. metalloceno y MAO se pueden precipitar sin un material real de soporte y utilizar tal cual. El catalizador de metalloceno o su producto de reacción con el cocatalizador se pueden introducir también en el reactor de polimerización en una forma con soporte, p.ej. impregnado en un soporte de partículas porosas.

El material soporte en forma de partículas usado es preferiblemente un material orgánico o inorgánico, p.ej. un polímero (tal como por ejemplo polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno-propileno, otras poliolefinas o poliestireno o una combinación de los mismos). Tales soportes poliméricos se pueden formar por precipitación de un polímero o por una prepolimerización, p.ej. de los monómeros usados en la polimerización para la que se destina el catalizador. Sin embargo, en especial el soporte es preferiblemente un óxido de metal o metaloide tal como sílice, alúmina o zirconia o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina.

En especial el soporte es preferiblemente un material poroso para que el metaloceno pueda ser cargado en los poros del soporte, p.ej. utilizando un procedimiento análogo a los descritos en los documentos WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO96/00243 (Exxon). El tamaño de partícula no es crítico pero está preferiblemente en el intervalo de 5 a 200 μm , más preferiblemente 20 a 80 μm .

Antes de la carga, el material soporte en forma de partículas preferiblemente se calcina, esto es, se trata por calor, preferiblemente bajo un gas no reactivo tal como nitrógeno. Este tratamiento se realiza preferiblemente a una temperatura superior a 100 $^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente 200 $^{\circ}\text{C}$ o más alta, p.ej. 200-800 $^{\circ}\text{C}$, particularmente aproximadamente 300 $^{\circ}\text{C}$. El tratamiento de calcinación se realiza preferiblemente durante varias horas, p.ej. 2 a 30 horas, más preferiblemente aproximadamente 10 horas.

El soporte puede ser tratado con un agente alquilante antes de ser cargado con el metaloceno. El tratamiento con el agente alquilante se puede llevar a cabo utilizando un agente alquilante en una fase gaseosa o líquida, p.ej. en un disolvente orgánico para el agente alquilante. El agente alquilante puede ser cualquier agente capaz de introducir grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo C_{1-6} y en especial lo más preferiblemente grupos metilo. Tales agentes son bien conocidos en el campo de la química orgánica sintética. Preferiblemente el agente alquilante es un compuesto organometálico, especialmente un compuesto organoaluminio (tal como trimetilaluminio (TMA), cloruro de dimetil-aluminio, trietilaluminio) o un compuesto tal como metil-litio, dimetil-magnesio, trietilboro, etc.

La cantidad de agente alquilante usada dependerá del número de sitios activos sobre la superficie del portador. Así por ejemplo, para un soporte de sílice, los hidroxilos de la superficie son capaces de reaccionar con el agente alquilante. En general, se utiliza preferiblemente un exceso de agente alquilante, siendo eliminado posteriormente por lavado todo el agente alquilante sin reaccionar.

Después del tratamiento del material soporte con el agente alquilante, preferiblemente se separa el soporte del fluido de tratamiento y se elimina por drenaje todo el exceso de fluido de tratamiento.

El material soporte opcionalmente alquilado se carga con el catalizador. Se puede efectuar esta carga utilizando una solución del catalizador en un disolvente orgánico del mismo, p.ej. como se describe en las publicaciones de patentes indicadas anteriormente. Preferiblemente, el volumen de solución de catalizador usado es de 50 a 500 % del volumen de poro del portador, en especial más preferiblemente 80 a 120

%. La concentración usada de compuesto catalizador en la solución puede variar de diluida a saturada dependiendo de la cantidad de sitios activos para el metaloceno que se desea cargar en los poros del portador.

5 El metal activo (esto es, el metal del catalizador) se carga preferiblemente sobre el material soporte de 0,1 a 4 % preferiblemente 0,5 a 3,0 %, especialmente 1,0 a 2,0 % en peso de metal en relación al peso seco del material soporte.

Después de la carga del catalizador sobre el material soporte, el soporte cargado se puede recuperar para uso en la polimerización de olefinas, p.ej. mediante la separación de cualquier exceso de solución de catalizador y si se desea, secando el
10 soporte cargado, opcionalmente a temperaturas elevadas, p.ej. 25 a 80 °C.

Alternativamente, un cocatalizador, p.ej. un alumoxano o un activador de catalizador iónico (tal como un compuesto de boro o aluminio, especialmente un fluoroborato) también se puede mezclar con el material soporte del catalizador o cargar sobre él. Esto se puede hacer posteriormente o más preferiblemente
15 simultáneamente a la carga del catalizador, por ejemplo incluyendo el cocatalizador en la solución del catalizador, poniendo en contacto el material soporte cargado con el catalizador con una solución del cocatalizador o activador del catalizador, p.ej. una solución en un disolvente orgánico, o impregnando en primer lugar el cocatalizador con un soporte y después poniendo en contacto el soporte impregnado con el
20 cocatalizador con una solución del catalizador o con catalizador puro (p.ej. como se describe en el documento WO96/32423). Alternativamente sin embargo se puede añadir dicho material adicional al material soporte cargado con el catalizador en el reactor de polimerización o poco antes de la adición del material catalizador en el reactor.

25 A este respecto, como una alternativa a un alumoxano puede ser preferible usar un activador de catalizador de fluoroborato para los catalizadores alquilados, especialmente un compuesto $B(C_6F_5)_3$ o más especialmente un compuesto ${}^{\ominus}B(C_6F_5)_4$, tal como $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$ o $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$. También se pueden usar otros boratos de fórmula general (catión)_a(borato)_b donde a y b son números positivos.

30 Como una alternativa a la carga del material soporte opcionalmente alquilado con una solución del procatalizador en un disolvente orgánico, se puede efectuar la carga del catalizador mezclándole con el material soporte opcionalmente alquilado en ausencia de disolventes con dicho portador a una temperatura de al menos 50 °C pero inferior a la temperatura de vaporización del compuesto de metaloceno. Las
35 características particulares de este método están descritas en el documento WO 96/32423 (Borealis). Si se desea el uso de un cocatalizador/activador del catalizador

en dicho proceso, éste puede estar impregnado en el material soporte opcionalmente alquilado antes de la carga del catalizador.

Cuando se usa dicho cocatalizador o activador de catalizador, se usa preferiblemente en una relación molar frente al metaloceno de 0,1:1 a 10000:1, especialmente de 1:1 a 50:1, particularmente de 1:2 a 30:1. Más particularmente, cuando se usa un cocatalizador de alumoxano, entonces para un catalizador sin soporte la relación molar de aluminio:metal del metaloceno (M) es convenientemente de 2:1 a 10000:1, preferiblemente de 50:1 a 1000:1. Cuando el catalizador está sobre un soporte la relación molar Al:M es convenientemente de 2:1 a 10000:1 preferiblemente de 50:1 a 400:1. Cuando se usa un cocatalizador de borano (activador de catalizador), la relación molar B:M es convenientemente de 2:1 a 1:2, preferiblemente de 9:10 a 10:9, especialmente 1:1. Cuando se usa un cocatalizador tipo triarilboro neutro, la relación molar B:M es típicamente de 1:2 a 500:1, sin embargo también se podría usar normalmente algún alquilo de aluminio. Cuando se usan compuestos iónicos de borato de tetraarilo, es preferible usar contraiones de carbonio mejor que de amonio o usar la relación molar B:M 1:1.

Cuando el material adicional se carga sobre el material soporte cargado con el catalizador, se puede recuperar el soporte y si se desea se puede secar antes de su uso en la polimerización de olefinas.

La olefina polimerizada con el método de la invención es preferiblemente etileno o una alfa-olefina o una mezcla de etileno y una α -olefina o una mezcla de alfa-olefinas, por ejemplo olefinas C_{2-20} , p.ej. etileno, propeno, n-but-1-eno, n-hex-1-eno, 4-metil-pent-1-eno, n-oct-1-eno etc. Las olefinas polimerizadas con el método de la invención pueden incluir cualquier compuesto que incluya grupos polimerizables insaturados. Así por ejemplo, los compuestos insaturados, tales como olefinas C_{6-20} (incluyendo olefinas cíclicas y policíclicas (p.ej. norborneno)), y los polienos, especialmente dienos C_{6-20} , se pueden incluir en una mezcla de comonómeros con olefinas inferiores, p.ej. α -olefinas C_{2-5} . Las diolefinas (esto es, dienos) se usan adecuadamente para introducir ramificaciones de cadena larga en el polímero resultante. Los ejemplos de tales dienos incluyen dienos lineales α,ω tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, etc.

En general, cuando el polímero a producir es un homopolímero será preferiblemente polietileno o polipropileno. Cuando el polímero a producir es un copolímero será asimismo preferiblemente un copolímero de etileno o propileno representando el etileno o propileno la mayor proporción (en número y más preferiblemente en peso) de los residuos monómeros. Generalmente se incorporarán

comonómeros, tales como alquenos C_{4-6} , para contribuir a la resistencia mecánica del producto polimérico.

Usualmente los catalizadores de metalloceno producen polímeros con una distribución de peso molecular relativamente limitada; sin embargo, si se desea, se pueden cambiar la naturaleza de la mezcla monómero/monómero y las condiciones de polimerización durante el proceso de polimerización para producir así una distribución de peso molecular bimodal o multimodal amplia (MWD) en el producto polimérico final. En dicho producto con una MWD amplia, el componente de peso molecular más alto contribuye a la resistencia del producto final mientras que el componente de peso molecular más bajo contribuye a la procesabilidad del producto, p.ej. haciendo posible que el producto sea usado en procesos de extrusión y de moldeo por soplado, por ejemplo para la preparación de tubos, tuberías, envases, etc.

Una MWD multimodal se puede producir utilizando un material catalizador con dos o más tipos diferentes de sitios activos de polimerización, p.ej. con uno de tales sitios proporcionado por el metalloceno sobre el soporte y otros sitios que son proporcionados por otros catalizadores, p.ej. catalizadores Ziegler, otros metallocenos, etc. incluidos en el material catalizador.

La polimerización en el método de la invención se puede realizar en uno o más reactores de polimerización, p.ej. 1, 2 o 3, utilizando técnicas convencionales de polimerización, p.ej. polimerización en fase gaseosa, en fase solución, suspensión o granel.

En general, se prefiere a menudo una combinación de suspensión (o granel) y al menos un reactor de fase gaseosa, particularmente siendo el orden del reactor suspensión (o granel) y después una o más fases gaseosas.

Para los reactores de suspensión, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 40 a 110 °C (p.ej. 85-110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bar (p.ej. 50-65 bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (p.ej. 0,5 a 2 horas). El diluyente utilizado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En tales reactores, se puede efectuar la polimerización, si se desea, en condiciones supercríticas.

Para los reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (p.ej. 70 a 110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia será generalmente de 1 a 8 horas. El gas utilizado será comúnmente un gas no reactivo tal como nitrógeno junto con un monómero (p.ej. etileno).

Para los reactores de fase solución, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 130 a 270 °C, la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 20 a 400 bar y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,005 a 1 hora. El disolvente utilizado será
5 comúnmente un hidrocarburo con un punto de ebullición en el intervalo de 80-200 °C.

Generalmente la cantidad de catalizador utilizada dependerá de la naturaleza del catalizador, de los tipos y condiciones del reactor y de las propiedades deseadas para el producto polimérico. Se pueden usar cantidades convencionales de catalizador, tales como las descritas en las publicaciones indicadas en esta memoria.

10 La invención sera ilustrada ahora por referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes:

Síntesis del ligando y complejo

Todas las operaciones se realizan en atmósfera de argón o de nitrógeno utilizando técnicas estándar de Schlenk, vacío y armario de secado. Los disolventes
15 éter, tetrahidrofurano (THF) y tolueno se secaron con benzofenona-cetilo de potasio y se destilaron bajo argón antes de su uso. Otros disolventes se secaron utilizando tamices moleculares 13X+13 [®]. Todos los otros compuestos químicos se usaron como comercialmente disponibles.

Los espectros NMR se registraron utilizando un espectrómetro FT-NMR JEOL
20 JNM-EX270 MHz con tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros de masas de entrada directa se registraron utilizando un espectrómetro VG TRIO 2 cuádruple en modo de ionización por impacto electrónico (70 eV).

El análisis por GC-MS se realizó utilizando un detector selectivo de masas
25 Hewlett Packard 6890/5973 en modo de ionización por impacto electrónico (70 eV), equipado con una columna capilar de sílice (30 m x 0,25 mm de diámetro interno).

EXPERIMENTAL; Síntesis del complejo

Consideraciones generales. Todas las reacciones con reactivos organometálicos se llevaron a cabo en atmósfera de argón utilizando técnicas
30 estándar de Schlenk. Se secaron los disolventes y se destilaron bajo argón antes de su uso. Se empleo Merck Silica 60 (0,1 % de Ca) en las purificaciones cromatográficas.

Preparación de dicloruro de *rac*-[etilenobis(4-(*terc*-butildimetilsiloxi)-indenil]-zirconio (5)

35 **4-(*terc*-Butildimetilsiloxi)-1-indanona (1).** A una solución de 4-hidroxi-1-indanona (25,0 g, 169 mmol) e imidazol (28,7 g, 422 mmol) en DMF (500 ml), se

añadió *tert*-butildimetilclorosilano. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente y se trató con agua (500 ml) y se extrajo con éter dietílico (500 ml). Se recogió la fase orgánica y se secó sobre sulfato de sodio. Por evaporación se obtuvo un aceite amarillo que se destiló a presión reducida para dar la indanona (**1**) (35,44 g, 135 mmol, 79,9 %) como un aceite incoloro (120-121 °C/0,1 mbar).

4-(*tert*-Butildimetilsiloxi-1-indanona-tosilhidrozona (2**)).** A una solución de indanona (**1**) (30,0 g, 114 mmol) en metanol (1000 ml), se añadió *p*-toluenosulfonilhidrazida (21,29 g, 114 mmol) y 10 gotas de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción se calentó entonces a reflujo durante 3 horas, tras lo cual se concentró la solución y se realizó la cristalización durante la noche a temperatura ambiente. Se aisló la tosilhidrozona cristalina (**2**) (40,38 g, 93,8 mmol, 82,2 %) por filtración.

4-(*tert*-Butildimetilsiloxi)-indeno (3**).** A una solución de la tosilhidrozona (**2**) (34,87 g, 81 mmol) en THF (350 ml) a 0 °C, se añadió gota a gota *n*-butillitio (99 ml, 247 mmol, solución 2,5 M en hexano). Una vez completada la adición se agitó la solución a temperatura ambiente durante la noche. La solución de reacción se trató entonces con agua y hielo (400 ml) y se acidificó con ácido clorhídrico (solución al 5 %). Se extrajo la solución ácida con éter dietílico (3 x 250 ml), se reunieron las fracciones orgánicas y se lavaron sucesivamente con solución acuosa de bicarbonato de sodio y salmuera, y se secaron sobre sulfato de sodio. Se separaron los disolventes por evaporación y el aceite amarillo remanente se destiló a presión reducida para dar el indeno (**3**) (6,94 g, 28,2 mmol, 34,8 %) como un aceite amarillo pálido (82-83 °C/0,2 mbar) como una mezcla de dos isómeros (1H y 3H) con doble enlace.

Bis(4-(*tert*-butildimetilsiloxi)-1-indenil)etano (4**).** A una solución enfriada en hielo del indeno (**3**) (8,5 g, 34,5 mmol) en THF (50 mL) se añadió *n*-BuLi (15,2 ml, 37,9 mmol, solución 2,5 M en hexano) y la mezcla de reacción se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. Se enfrió entonces la solución a -80 °C y se añadió gota a gota una solución de dibromoetano (3,24 g, 17,3 mmol) en THF (15 ml). Una vez completada la adición, se dejó que la temperatura de la solución de reacción alcanzara lentamente la temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se lavó la solución resultante con solución saturada de cloruro de amonio (100 ml) y se extrajo con éter dietílico (2 x 100 ml). Se reunieron las fracciones orgánicas y se secaron sobre sulfato de sodio. Se evaporaron los disolventes y el aceite remanente se disolvió en una mezcla de metanol/acetona (3:1), enfriando a -30 °C se obtuvo el compuesto (**4**) (0,68 g, 7,6) como un sólido cristalino amarillento.

Dicloruro de *rac*-[etilenobis(4-(*tert*-butildimetilsiloxi)-indenil]-zirconio (5**).** A una solución del compuesto (**4**) (0,68 g, 1,3 mmol) en THF (25 mL) a 0 °C, se añadió

gota a gota *n*-BuLi (1,05 ml, 2,63 mmol, solución 2,5 M en hexano), y la mezcla de reacción se agitó durante tres horas a temperatura ambiente. La solución resultante se añadió gota a gota a una suspensión de $ZrCl_4$ (0,39 g, 1,7 mmol) en THF (25 mL) a $-80\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se calentó gradualmente hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se evaporaron los disolventes, el sólido remanente se extrajo con CH_2Cl_2 (100 ml) y se filtró a través de Celita para separar el cloruro de litio. Se evaporó el disolvente y el producto crudo se extrajo con éter dietílico (200 ml) y se filtró a través de Celita. Por concentración y enfriamiento a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvo el compuesto (5) (50 mg, 5,6 %) como microcristales amarillos.

Esta secuencia de reacción se representa en el Diagrama 1 que sigue.

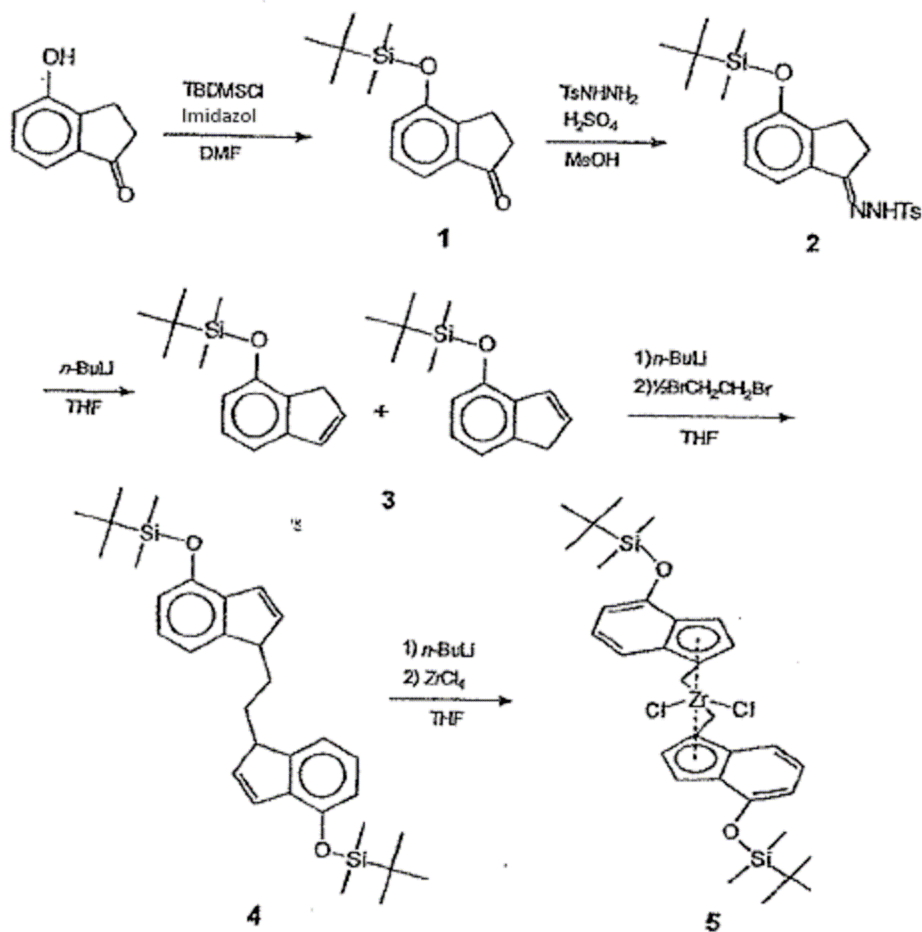


Diagrama 1. Síntesis de dicloruro de *rac*-[etilenobis(4-(*tert*-butildimetilsiloxi)-indenil)]-zirconio

Preparación de dicloruro de *rac*-[dimetilsililenobis(4-(*terc*-butildimetilsiloxi)-2-metil-indenil)]-zirconio (10)

Se preparó **7-hidroxi-2-metil-1-indanona (6)** según el procedimiento descrito por Bringmann and Jansen (Liebigs Ann. Chem. 1985, 2116-2125).

5 **7-(*terc*-Butildimetilsiloxi)-2-metil-1-indanona (7)**. A una solución de 7-hidroxi-2-metil-1-indanona (**6**) (10,2 g, 37 mmol) e imidazol (3,02 g, 44 mmol) disuelto en DMF (200 ml), se añadió *terc*-butildimetilclorosilano (6,11 g, 41 mmol) en DMF (50 ml). La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente y se trató con agua (200 ml) y se extrajo con éter dietílico (2 x 200 ml). Las fases orgánicas reunidas
10 se lavaron con NH₄Cl acuoso (300 ml), salmuera (100 ml) y se secaron sobre sulfato de sodio. Por evaporación se obtuvo el compuesto (**7**) como un aceite amarillo que se usó sin más purificación.

7-(*terc*-Butildimetilsiloxi)-2-metil-1-indeno (8). A una solución del compuesto **7** (13,0 g, 47,1 mmol) en THF/metanol (2:1, 500 ml) se añadió borohidruro de sodio
15 (3,67 g, 94 mmol) en varias porciones. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se diluyó la solución incolora con éter dietílico (300 ml), se lavó con HCl al 5 % (2 x 300 ml), NaHCO₃ acuoso saturado (300 ml), salmuera (200 ml) y se secó sobre Na₂SO₄ anhidro. Por evaporación de los materiales volátiles se obtuvo un aceite parduzco que se usó sin más purificación.

20 El aceite (11,2 g) se disolvió en tolueno (300 ml) y se añadió ácido oxálico anhidro (10,8 g, 120 mmol). Se calentó la mezcla a 100 °C durante 1 hora y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de decantar la solución sobre agua se diluyó con éter dietílico (400 ml). La fase orgánica se lavó con agua (300 ml), HCl al 5 % (2 x 300 ml), NaHCO₃ acuoso saturado (300 ml), salmuera (200 ml) y se secó sobre
25 Na₂SO₄ anhidro. Se separaron los disolventes a presión reducida para dar un aceite pardo. El producto crudo se purificó por cromatografía rápida (99 % de hexano/1 % de acetato de etilo) para obtener el compuesto **8** (3,1 g) como un aceite incoloro.

Bis(4-(*terc*-butildimetilsiloxi)-2-metil-1-indenil)dimetilsilano (9). A una solución enfriada en hielo del compuesto **8** (2,70 g, 10,4 mmol) en THF (50 mL) se
30 añadió n-BuLi (4,2 ml, 10,5 mmol, solución 2,5 M en hexano) gota a gota. Se retiró el baño de hielo 5 minutos después de completar la adición de n-BuLi y la mezcla de reacción se agitó durante 40 minutos a temperatura ambiente. Se enfrió entonces la solución anaranjada a 0 °C y se añadió gota a gota una solución de diclorodimetilsilano (0,67 g, 5,2 mmol) en THF (5 ml). Se dejó que la mezcla de
35 reacción alcanzara lentamente la temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución resultante se lavó con solución saturada de cloruro de amonio (100 ml) y

se extrajo con éter dietílico (2 x 100 ml). Se reunieron las fracciones orgánicas y se secaron sobre sulfato de sodio. Se evaporaron los disolventes y el aceite remanente se purificó por cromatografía rápida (99 % de pentano/1 % de éter dietílico) para obtener una mezcla de *rac*- y *meso*- compuesto **9** (1,91 g, 64 %) como un aceite amarillo.

Dicloruro de *rac*-[dimetilsilileno bis(4-(*terc*-butildimetilsiloxi)-2-metilindenil)]-zirconio (10**).** A una solución de color amarillo pálido del compuesto **9** (0,42 g, 0,73 mmol) en Et₂O (15 mL) a -40 °C, se añadió gota a gota n-BuLi (0,60 ml, 1,50 mmol, solución 2,5 M en hexano) y la mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos a -40 °C y después a temperatura ambiente durante 1,5 horas. Se separó el disolvente a vacío y el polvo amarillento resultante se mezcló con ZrCl₄ (0,17 g, 0,73 mmol). Se añadió CH₂Cl₂ preenfriado (-80 °C, 50 ml) a -80 °C. La suspensión roja resultante se calentó gradualmente hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución roja resultante se filtró a través de Celita para separar el cloruro de litio y se evaporó el disolvente. El producto crudo se extrajo con Et₂O, se concentró y se enfrió a -30 °C para dar el compuesto **10** como un polvo anaranjado.

Esta secuencia de reacción se detalla en el Diagrama 2 que sigue.

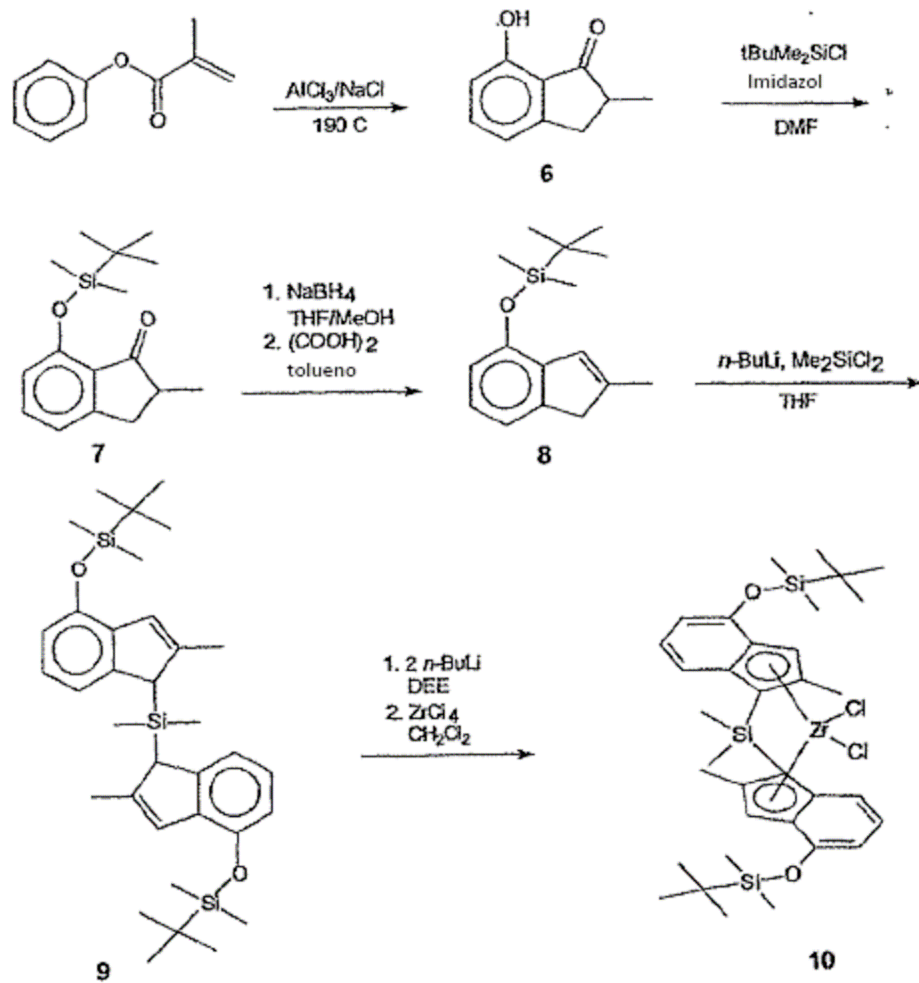


Diagrama 2. Síntesis de dicloruro de *rac*-[dimetilsililenobis(4-(*terc*-butildimetilsiloxi)-2-metil-indenil)]-zirconio

Preparación de dicloruro de [(N-*terc*-butil-amido)-dimetil-(η^5 -inden-4-iloxi)-silano)]-titanio (15)

4-(*terc*-Butildimetilsiloxi)-1-indanona (1). A una solución de 4-hidroxi-1-indanona (25,0 g, 169 mmol) en DMF (500 ml) se añadió trietilamina (22,2 g, 220 mmol), a la solución resultante se añadió *terc*-butildimetilclorosilano (28,0 g, 186 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente y se trató con agua (500 ml) y se extrajo con éter dietílico (500 ml). Se recogió la fase orgánica y se secó sobre sulfato de sodio. Por evaporación se obtuvo un aceite amarillo que se destiló a presión reducida para dar la indanona (36,68 g, 140 mmol, 82,7 %) como un aceite incoloro (120-121 °C/0,1 mbar).

4-Hidroxiindeno (11). A una solución de 4-(*terc*-butildimetilsiloxi)-1-indanona (35,0 g, 133 mmol) en metanol/THF (100 ml:200 ml) se añadió NaBH₄ (7,57 g, 200 mmol) en porciones a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó durante la noche. La solución resultante se vertió sobre hielo, se acidificó con ácido clorhídrico concentrado hasta pH=1 y se extrajo con éter dietílico (2 x 200 ml). Se reunieron las fracciones orgánicas y se lavaron con salmuera, agua y se secaron sobre sulfato de sodio. Se evaporaron los disolventes y el aceite remanente (siloxiindanol) se disolvió en tolueno (300 ml). Se añadió a esta solución ácido oxálico (24,0 g, 267 mmol). Se calentó la mezcla a reflujo durante 3 horas, tras lo cual se lavó la mezcla de reacción con una solución acuosa al 10 % de NaHCO₃ y se secó sobre sulfato de sodio. Se separó el disolvente por evaporación. Se disolvió el aceite amarillo remanente en THF (300 ml) y se trató con fluoruro de tetra-*n*-butilamonio (69,6 g, 266 mmol) a 0 °C y se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Se trató la solución de reacción con una solución saturada de NH₄Cl (200 ml) y se extrajo con éter dietílico (2 x 200 ml). Se recogió la fase orgánica, por evaporación del disolvente se obtuvo un sólido que se recristalizó en metanol para dar un sólido amarillo pálido (11,45 g, 86,6 mmol, 65,10 %).

N-(*terc*-Butil)-N-(1-(1H-4-indeniloxi)-1,1-dimetilsilil)amina (12). Se disolvió 4-hidroxiindeno (9,25 g, 70 mmol) en cloruro de metileno (200 ml) y se enfrió la solución a 0 °C. Se añadió a esta solución trietilamina (10,7 g, 105 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 1 h y después se añadió N-(*terc*-butil)-N-(1-cloro-1,1-dimetilsilil)amina (13,95 g, 84 mmol). Se agitó la mezcla durante 2 h a 0 °C y después se calentó el matraz hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se separó entonces el disolvente por evaporación y se extrajo el residuo con hexano (2 x 40 ml) y se filtró. Se separó el disolvente a presión reducida dando 14,6 g (56 mmol, 79,8 %) de la sililamina como un líquido amarillo.

N-(*terc*-Butil)-N-(1-(1H-4-indeniloxi)-1,1-dimetilsilil)amina, sal de dilitio (13).

A una solución de N-(*terc*-butil)-N-(1-(1H-4-indeniloxi)-1,1-dimetilsilil)amina (13,6 g, 52 mmol) en hexano (200 ml) a 0 °C, se añadió gota a gota t-butillitio (86 ml, 129 mmol, solución 1,5 M en pentano). La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se recogió el precipitado casi blanco resultante mediante filtración, se lavó con hexano (100 ml) y se secó a presión reducida para dar 9,8 g (36 mmol, 69,2 %) de la sal de dilitio como un sólido casi blanco.

Dicloruro de [(N-*terc*-butilamido)-dimetil-(η^5 -inden-4-iloxi)-silano]-titanio (14). Se suspendió $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (7,1 g, 19,1 mmol) en THF (50 ml). Se añadió a esta solución una solución de la sal de dilitio de N-(*terc*-butil)-N-(1-(1H-4-indeniloxi)-1,1-dimetilsilil)amina (5,2 g, 19,1 mmol) en THF (200 ml). Se agitó la solución de reacción durante 1 h. A la solución resultante se añadió PbCl_2 (3,45 g, 12,4 mmol) y se agitó la solución durante 1 h. Se separó el disolvente a presión reducida. Se extrajo entonces el residuo con tolueno (50 ml), se filtró la solución, y se separó el tolueno a presión reducida. Se trató entonces el residuo con hexano (50 ml) y se recogió el precipitado mediante filtración, se lavó con hexano y se secó a vacío para dar el dicloruro de titanio (3,72 g, 9,9 mmol, 51,6 %) como un sólido anaranjado.

Esta secuencia de reacción se detalla en el Diagrama 3 que sigue

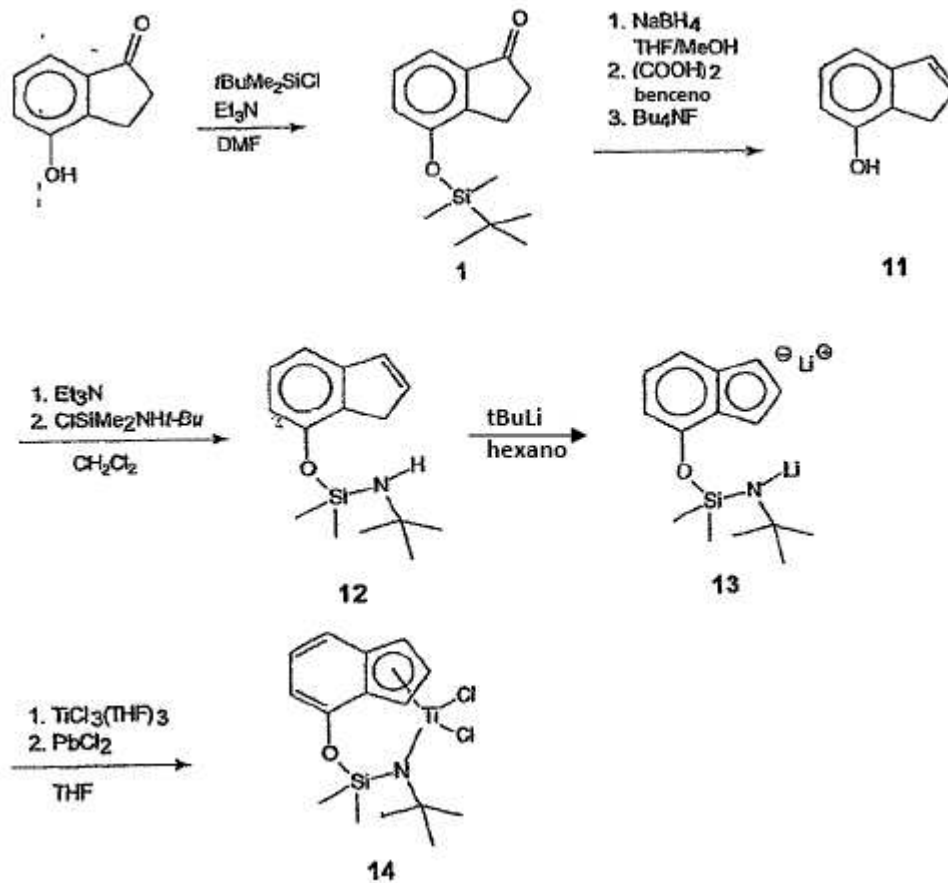


Diagrama 3. Síntesis de dicloruro de [(N-*terc*-butilamido)-dimetil-(η^5 -inden-4-iloxi)-silano]-titanio

Reacciones de polimerización

Se utilizaron etileno (>99,95 %), nitrógeno (>99,999 %) y n-pentano (>97 %). El 1-hexeno se purificó mediante reflujo sobre sodio y destilación en atmósfera de nitrógeno.

5 Se prepararon los catalizadores mezclando el co-catalizador (30 % en peso de MAO en tolueno o 70 % en peso de HIBAO en tolueno, ambos de Albemarle) en tolueno para alcanzar la deseada relación molar de aluminio: M (metal).

10 Un recipiente de alimentación en una cabina con guantes se cargó con una cantidad apropiada de catalizador y se transfirió a un reactor autoclave Büchi 2,0/3,0 L con agitación (400 min^{-1}). Se purgó el reactor con nitrógeno y se cargó con n-pentano a temperatura ambiente. Se ajustó la temperatura del reactor a $+80 \text{ }^\circ\text{C}$ y se empezó la alimentación de etileno al reactor. La presión parcial de etileno (10^6 Pa (10,0 bar)) y la presión total ($1,3 \times 10^6 \text{ Pa}$ (13 bar)) se mantuvieron constantes mediante la alimentación continua de monómero. Después de 30 minutos se realizó el venteo del reactor y se aisló el polímero.

15 Cuando se utilizó 1-hexeno como comonómero su adición al reactor fue simultánea con el etileno.

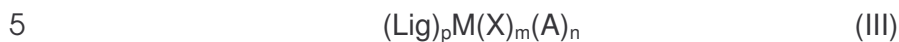
20 La Tabla 1 que sigue proporciona detalles de las polimerizaciones llevadas a cabo. Los catalizadores usados fueron o el compuesto (5) (infra) o dicloruro de *rac*-[etilenobis(2-(*terc*butildimetilsiloxi)-indenil)]zirconio que se describe en el documento WO97/28170 (infra).

Tabla 1

Tipo de polímero	HDPE	HDPE	LLDPE	LLDPE	HDPE	HDPE
Complejo	Ejemplo comparativo	Compuesto (5) de ejemplo	Ejemplo comparativo	Compuesto (5) de ejemplo	Ejemplo comparativo	Compuesto (5) de ejemplo
Cantidad de catalizador	0,25 μmol	0,52 μmol	0,27 μmol	0,5 μmol	0,25 μmol	1,27 μmol
Cantidad de polímero (g)	108	130	165	225	52	47
Tiempo de polimerización (Min)	30	60	30	30	30	60
Cocatalizador	MAO	MAO	MAO	MAO	HIBAO	HIBAO
Relación aluminio/metal	1000	900	900	900	1000	916
Actividad de metal (KgPol/g met h)	9472	2766	13399	9855	4560	433
Comonómero	-	-	1-hexeno	1-hexeno	-	-
Cantidad de comonómero (ml)	-	-	50,0	30,0	-	-
Cantidad de comonómero (% en peso)	-	-	2,4	3,3	-	-
Medio	PENTANO	ISOBUTANO	PENTANO	ISOBUTANO	PENTANO	ISOBUTANO
Cantidad de medio (ml)	1200	1800	1200	1800	1200	1800
Monómero	ETENO	ETENO	ETENO	ETENO	ETENO	ETENO
Presión total (bar)	14	23	13	23	14	23
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	80	80	80	95	80	80
CRISTALINIDAD (%)	67	64	53	43	71	-
TEMP. FUSIÓN ($^{\circ}\text{C}$)	135	134	122	116	133	-
MFR ₂ (g/10 min)	n.a.	<0,1	1,4	n.a.	1,32	-
MFR ₂₁ (g/10 min)	7,5	1,20	46,20	0,10	47,50	-
BD (kg/m ³)	70,00	-	178	-	190	-
T-VINILENO (C=C/1000C)	0,01	0,04	0,00	0,04	0,01	-
VINILO (C=C/1000C)	0,50	0,34	0,53	0,17	0,62	-
VINILIDENO (C=C/1000C)	0,02	0,04	0,03	0,06	0,01	-
M _n	44300	63600	35200	143000	35700	-
M _w	145000	270000	86600	477000	88700	-
MWD	3,3	4,2	2,5	3,3	2,5	-

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de metalloceno de la fórmula (III)



en la que:

M es un ion de un metal de transición o un ion de un metal lantánido;

p es 1 o 2;

10 m es igual o mayor que 0;

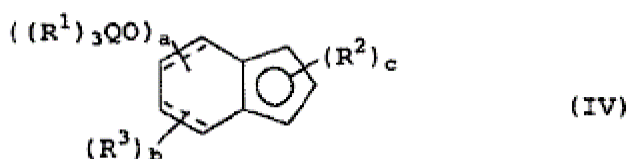
n es igual o mayor que 0;

n+m es igual a la valencia del metal no satisfecha por el ligando o ligandos Lig;

X es un ligando que se coordina con M, seleccionado entre un ligando η^5 hidrocarbilo, η^1 hidrocarbilo, halo, hidrocarbilo-amino o hidrocarbilo-amido;

15 A es un ligando σ ; y

cada ligando Lig es independientemente un resto indenilo o indeniloide cargado negativamente, de la siguiente fórmula (IV):



20 en la que uno o más de los átomos de carbono del anillo pueden estar reemplazados por un heteroátomo en el anillo;

cada Q es un átomo de silicio o de germanio;

cualquiera o ambos enlaces mostrados como ----- pueden estar presentes o ausentes;

25 cada R^1 que puede ser el mismo o diferente, es hidrógeno o un hidrocarbilo C_1 o un ligando η^1 que es una amina, siendo al menos un R^1 distinto de hidrógeno;

cada R^2 es un hidrógeno o un grupo unido al anillo de 5 miembros mediante un átomo de carbono, oxígeno, silicio, fósforo, germanio, nitrógeno o azufre;

30 cada R^3 es un hidrógeno o un grupo unido al anillo de 6 miembros mediante un átomo de los grupos 14, 15 o 16 de la tabla periódica (IUPAC), átomo de carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo o azufre; o

dos o más grupos R^2 y/o dos o más grupos R^3 unidos a átomos adyacentes del anillo sobre el mismo anillo forman juntos un anillo condensado de 5 a 8 miembros; y opcionalmente

un R^2 o R^3 es -L-Z donde L es una cadena de 1 a 4 átomos y Z es un segundo resto de la fórmula (IV), y está unido a L mediante un R^2 o R^3 , si está presente, donde L es la misma cadena común a ambos restos;

a es un número entero entre 1 y 3,

5 b es un número entero entre 1 y 3, y la suma de a y b no es superior a 4,

c es un número entero entre 1 y 3,

con la condición de que no más de un grupo -L-Z esté presente en cada ligando.

2. Un catalizador según la reivindicación 1, en el que M es un metal de transición del grupo 4 a 6.

3. Un catalizador según la reivindicación 2, en el que dicho metal es Cr, Ti, Zr o Hf.

4. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que p es 2 y m es cero.

15 5. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que cada A es un ligando halo, amido o hidrocarbilo C_{1-12} .

6. Un catalizador según la reivindicación 5, en el que cada A es un ligando cloro.

20 7. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que todos los átomos del anillo son átomos de carbono.

8. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que ambos enlaces — están presentes.

9. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que Q es Si.

25 10. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que cada R^1 es independientemente un hidrocarbilo C_{1-8} o una alquilamina C_{1-8} .

11. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que R^3 es un grupo unido al anillo de 6 miembros mediante un átomo de carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo o azufre.

30 12. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que cada R^2 o R^3 es independientemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , hidrocarbilsiloxi C_{1-20} , hidrocarbiloxi C_{1-20} , hidrocarbilsililo C_{1-20} .

35 13. Un catalizador según la reivindicación 12, en el que cada R^2 o R^3 es independientemente un grupo hidrocarbilo C_{1-8} o un grupo hidrocarbilsiloxi C_{1-20} unido al anillo mediante el átomo de oxígeno.

14. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que R^3 es H.

15. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que un grupo L-Z está presente en la posición 1 o 3 de la fórmula (IV).

5 16. Un catalizador según la reivindicación 15, en el que L es SiR^2_2 o $(CR^2_2)_q$ donde q es 1 a 3 y R_2 es como se ha definido aquí anteriormente.

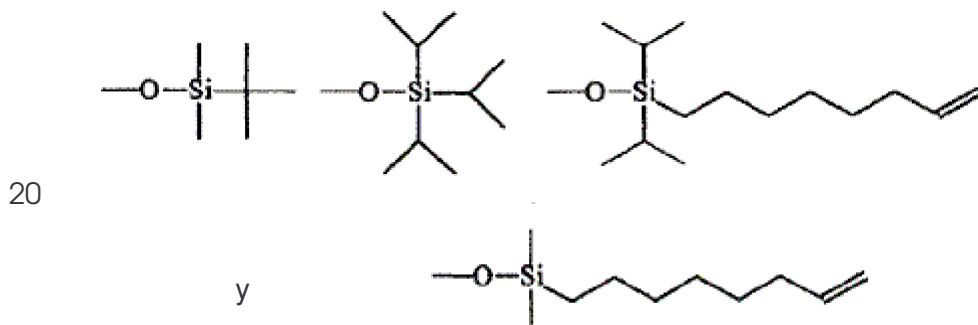
17. Un catalizador según la reivindicación 16, en el que L es $(CH_2)_q$ o $Si(CH_3)_2$.

10 18. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que al menos un grupo $-OQ(R^1)_3$ es un grupo siloxi o germiloxi unido directamente a la posición 4 o a la posición 7.

19. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde a, b y c son 1.

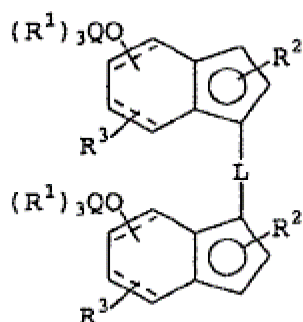
15 20. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que al menos están presentes dos grupos $-OQ(R^1)_3$, uno en la posición 4 y uno en la posición 7 de la fórmula (IV).

21. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que $(R^1)_3QO-$ se selecciona del grupo que consiste en $OSi(CH_3)_2N(\text{alquilo } C_{1-6})H$,



22. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que Z está presente y ambos restos de la fórmula (IV) son idénticos.

25 23. Un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que Lig es de la fórmula



en la que R^1 , R^2 , R^3 , Q y L son como se han definido aquí anteriormente.

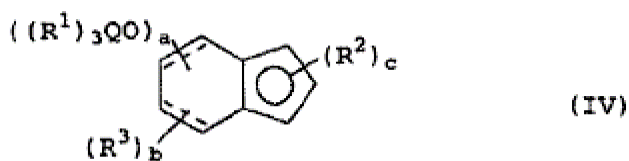
24. Un sistema catalizador de la polimerización de olefinas que comprende
5 o se produce por la reacción de:

- (i) un catalizador de metalloceno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23; y
- (ii) un cocatalizador/activador del catalizador.

25. Un procedimiento para la polimerización de olefinas que comprende
10 polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de metalloceno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.

26. Un procedimiento para la preparación de un catalizador de metalloceno según las reivindicaciones 1 a 23, que comprende la metalación de un ligando η^5 ciclopentadienilo que forma parte de un resto indenilo o indeniloide de la fórmula (IV) como se ha definido en la reivindicación 1, con un metal de transición o un lantánido.

15 27. Un ligando de la fórmula (IV):



en la que uno o más de los átomos de carbono del anillo pueden estar reemplazados por un heteroátomo en el anillo;

cada Q es un átomo de silicio o de germanio;

20 cualquiera o ambos enlaces mostrados como ----- pueden estar presentes o ausentes;

cada R^1 que puede ser el mismo o diferente, es un hidrógeno o un hidrocarbilo C_{1-20} o un ligando η^1 que es una amina, siendo al menos un R^1 distinto de hidrógeno en al menos un grupo $(R^2)_3QO-$ que está presente en la posición 4 o 7;

25 cada R^2 puede ser hidrógeno o un grupo unido al anillo de 5 miembros mediante un carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno o azufre;

cada R^3 es un hidrógeno o un grupo unido al anillo de 6 miembros mediante un átomo de los grupos 14, 15 o 16 de la tabla periódica (IUPAC), átomo de carbono, oxígeno, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo o azufre; o

5 dos o más grupos R^2 y/o dos o más grupos R^3 unidos a átomos adyacentes del anillo sobre el mismo anillo forman juntos un anillo condensado de 5 a 8 miembros; y opcionalmente

un R^2 o R^3 es -L-Z donde L es una cadena de 1 a 4 átomos y Z es un segundo resto de la fórmula (IV), y está unido a L mediante un R^2 o R^3 , si está presente, donde L es la misma cadena común a ambos restos;

10 a es un número entero entre 1 y 3,

b es un número entero entre 1 y 3, y la suma de a y b no es superior a 4,

c es un número entero entre 1 y 3,

con la condición de que no más de un grupo -L-Z esté presente en cada ligando y las sales y complejos del mismo.