



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 273 911**

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01990541 .3**
(86) Fecha de presentación : **07.12.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1343794**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2003**

(54) Título: **Complejos de alil-metaloceno y su utilización en la catálisis de procedimientos de (co)polimerización de α -olefinas.**

(30) Prioridad: **21.12.2000 IT MI00A2776**

(73) Titular/es: **Polimeri Europa S.p.A.**
Via E. Fermi, 4
72100 Brindisi, IT

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

(72) Inventor/es: **Sommazzi, Anna;**
Borsotti, Giampietro;
Masi, Francesco;
Santi, Roberto y
Bricco, Valentina

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 273 911 T3

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

DESCRIPCIÓN

Complejos de alil-metaloceno y su utilización en la catálisis de procedimientos de (co)polimerización de α -olefinas.

La presente invención se refiere a un nuevo grupo de complejos de alil-metaloceno y a su utilización en la catálisis de procedimientos de (co)polimerización de α -olefinas.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un grupo de complejos de alil-metaloceno que son relativamente estables y particularmente adecuados para la formación de catalizadores de tipo iónico para la (co)polimerización de α -olefinas.

Es sabido generalmente en la técnica que el etileno, o las α -olefinas en general, pueden polimerizarse o copolimerizarse por medio de procedimientos a baja, media o alta presión con catalizadores a base de un metal de transición. Un grupo determinado de catalizadores activos en la polimerización de olefinas consiste en la combinación de un oxiderivado orgánico de aluminio (en particular en metilaluminóxano polimérico o MAO) con un derivado de η^5 -ciclopentadienilo (metaloceno) de un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica (en la forma aprobada por la IUPAC y publicada por "CRC Press Inc." en 1989). Para una técnica de preparación conocida de los compuestos anteriores, debería hacerse referencia a la descripción de H. Sinn, W. Kaminsky, en *Adv. Organomet. Chem.*, vol. 18 (1980), página 99 y patente US nº 4.542.199.

A pesar de las numerosas ventajas con respecto a la técnica anterior conocida, representada por los catalizadores heterogéneos tradicionales, o denominados Ziegler-Natta, de naturaleza multicéntrica, los catalizadores anteriores basados en la combinación de metalocenos y MAO se ha demostrado también que presentan varias desventajas, entre las cuales una de las más significativas es la necesidad de utilizar grandes cantidades de aluminio en el cocatalizador, que pone en peligro las propiedades del polímero obtenidas con la misma.

En un intento de superar los problemas que se relacionan particularmente con la utilización de MAO, se han desarrollado recientemente catalizadores de tipo metaloceno, que son capaces de polimerizar olefinas también sin compuestos de alumina, o en presencia de una cantidad más limitada de este metal. Estos sistemas se basan normalmente en la formación de una especie catalítica de naturaleza catiónica, obtenida por contacto de un metaloceno adecuado con un activador consistente en un ácido de Lewis fuerte o, de manera más ventajosa, una sal organometálica cuyo anión tiene una carga deslocalizada y es débilmente coordinante, habitualmente un tetra-arilborano fluorado. Varios sistemas catiónicos de este tipo se describen por ejemplo, en las publicaciones de R. R. Jordan en *Advances of Organometallic Chemistry*, vol. 32 (1990), páginas 325-387, y X. Yang *et al.* en *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116 (1994), página 10015, que, junto con una descripción detallada del campo, proporciona numerosas referencias de patentes sobre el tema.

Otros sistema catiónicos basados en metalocenos y aluminatos de fluoro-arilo se describen en la solicitud de patente internacional WO 98/0715, y en la reivindicación de una actividad catalítica mayor. Estos catalizadores sin embargo son relativamente complejos de preparar y son especialmente inestables al aire y la humedad, análogamente a los que contienen aniones de boro, y además no son fácilmente adaptables a los complejos de metaloceno no alquilados.

Uno de los problemas que todavía no se ha resuelto en relación con los catalizadores de metaloceno de tipo iónico es la complejidad relativa de su procedimiento de producción, así como determinados problemas relacionados con su estabilidad. Es sabido, de hecho, que estos catalizadores iónicos pueden obtenerse por reacción directa de un alquil-metaloceno, tal como, por ejemplo, bis-indenil dimetil circonio, con una sal adecuada que comprende un anión de boro con una carga deslocalizada y un catión capaz de extraer un grupo alquilo unido al metaloceno y que forma una molécula neutra y estable. La utilización de alquil-metalocenos, sin embargo, crea problemas en relación con la conservación y estabilidad de dichos compuestos, y por consiguiente se conoce la posibilidad de obtener los mismos metalocenos iónicos partiendo también de los cloruros respectivos pero utilizando un alquilaluminio para la formación del producto intermedio, *in situ*, de un alquilmetaloceno. Este último método sin embargo no permite la explotación completa del compuesto de metaloceno que está parcialmente desactivado, y conduce también a la utilización de cantidades considerables de metal en el cocatalizador, incluso si éstas no son comparables con las necesarias de aluminio para los primeros catalizadores a base de metaloceno y MAO.

La producción de catalizadores de metaloceno para la polimerización de olefinas por consiguiente parece que adolece todavía de inconvenientes significativos, a pesar del considerable progreso alcanzado con respecto a la polimerización tradicional de Ziegler-Natta, y parece ser un espacio grande para mejoras adicionales que satisfagan las demandas industriales y comerciales que están siendo cada vez más sofisticadas.

Los estudios sobre la estructura y síntesis de complejos de bis-ciclopentadienil-alilo de los metales del grupo 4 de la tabla periódica se describen en la bibliografía, en la publicación *J. Organomet. Chem.*, 14, 149-156 (1968) página 150. En este estudio, se observa una inestabilidad significativa de estos complejos de alilo durante un periodo de tiempo. Además, no se hace mención a la posible utilización de estos complejos de metaloceno en la catálisis de polimerización de olefinas, supuestamente porque se consideran inadecuados con respecto a otros grupos de metalocenos, tales como los haluros, alcoholatos y alquilos.

Otros ejemplos se describen en los documentos siguientes.

Chemical Abstract, vol. 120 resumen nº 245378 y *Organometallics*, vol. 13, nº 3, 1994, páginas 763-765 describen compuestos iónicos de metaloceno que comprenden el grupo aniónico BPh_4 .

Chemical Abstract, vol. 116 resumen nº 129391 y *Doetz Org. Synth. Organomet., Proc. Simp.*, 3ª 1991, da a conocer compuestos que comprenden solamente un grupo de pentametilciclopentadienilo, un grupo metalilo y uno o dos grupos alcoxi de fórmula compleja.

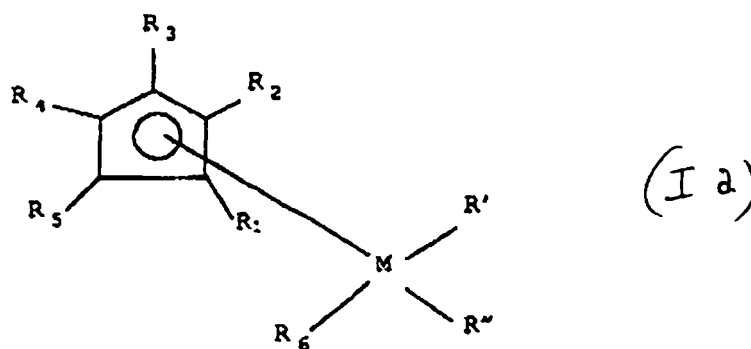
Journal of Organometallic Chemistry, vol. 218, nº 3, 1981, páginas 383-393 se refiere a compuestos de Zr y Hf que contienen solamente un grupo pentametilciclopentadienilo y tres grupos metalilo.

Chemical Abstracts, vol. 116 resumen nº 83821 y *Organometallics*, vol. 11, nº 2, 1992, páginas 639-645 se refiere a compuestos de bis-pentametilciclopentadienil-alilo.

Journal of American Chemical Society, vol. 115, 1993, páginas 2083-2085 da a conocer numerosos compuestos de bis-pentametilciclopentadienilo-alilo de los metales del grupo IV.

El solicitante ha descubierto que determinados complejos de alil-metaloceno son sorprendentemente adecuados para la formación de catalizadores iónicos de metaloceno, así como que son asimismo buenos catalizadores cuando se combinan con MAO y cocatalizadores similares. Estos complejos además son inusualmente estables con respecto a los complejos de ciclopentadienil alilo conocidos y forman catalizadores iónicos con una gran actividad y un bajo contenido de aluminio u otros metales, si se combinan con las sales habituales adecuadas para esta finalidad.

Un primer objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un complejo de ciclopentadienilo de un metal de transición, que presenta la fórmula (Ia) siguiente:



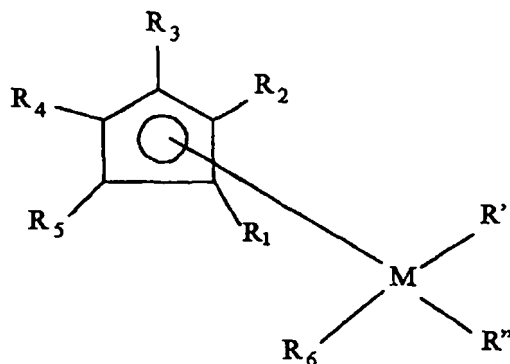
en la que:

- M es un metal seleccionado de entre titanio, circonio o hafnio, preferentemente titanio y circonio;
- R' representa un radical alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono;
- R'' representa independientemente un radical orgánico o inorgánico, diferente de ciclopentadienil o ciclopentadienil sustituido, de naturaleza aniónica y unido al metal M,
- los grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 representan cada uno independientemente átomos o radicales unidos a un primer grupo de ciclopentadienilo coordinado con el metal M, y se seleccionan de entre hidrógeno o cualquier otro sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;
- R_6 representa cualquier grupo de naturaleza aniónica orgánico o inorgánico, unido al metal M y que comprende de 1 a 20 átomos no metálicos diferentes de hidrógeno y además

por lo menos un átomo seleccionado de entre N, P, O o S, o un segundo grupo ciclopentadienilo, unido al metal M;

caracterizado porque por lo menos dos, preferentemente por lo menos tres, de dichos grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de entre los grupos alquilo o arilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y dicho radical R_1 en la fórmula (I) está sustituido por un enlace covalente con dicho grupo R_6 para formar una estructura en puente que comprende el metal M.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un complejo de ciclopentadienilo de un metal de transición, que presenta la fórmula (Ib) siguiente:



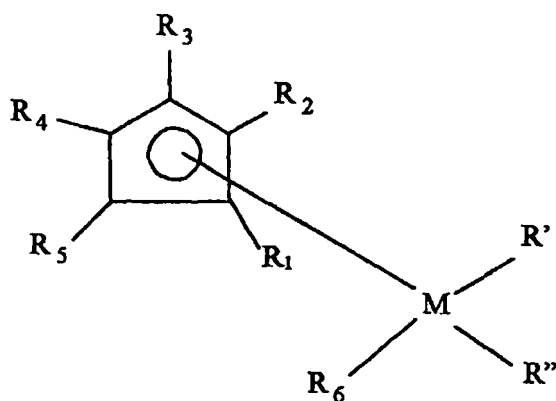
en la que:

- M es un metal seleccionado de entre titanio, circonio o hafnio, preferentemente titanio y circonio;
- R' representa un radical alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono;
- R'' representa independientemente un radical orgánico o inorgánico, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, de naturaleza aniónica y unido al metal M,
- los grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ representa cada uno independientemente átomos o radicales unidos a un primer grupo ciclopentadienilo coordinado con el metal M, y se seleccionan de entre hidrógeno o cualquier otro sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;
- R₆ representa un segundo grupo ciclopentadienilo, unido al metal M y que comprende de 1 a 20 átomos no metálicos diferentes de hidrógeno;

caracterizado porque dichos primer y segundo grupos ciclopentadienilo son ambos grupos tetrahidroindenilo.

Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición catalítica para la (co)polimerización de α -olefinas, que comprende los dos componentes siguientes en contacto entre sí:

- (i) por lo menos un complejo de ciclopentadienilo de un metal de transición, que presenta la fórmula (I') siguiente:



en la que:

- M es un metal seleccionado de entre titanio, circonio o hafnio, preferentemente titanio y circonio;
- R' representa un radical alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono;
- R'' representa independientemente un radical orgánico o inorgánico, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, de naturaleza aniónica y unido al metal M,

- los grupos R1, R2, R3, R4 y R5 representan cada uno independientemente átomos o radicales unidos a un primer grupo ciclopentadienilo coordinado con el metal M, y se seleccionan de entre hidrógeno o cualquier otro sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;

- R6 representa cualquier grupo orgánico o inorgánico de naturaleza aniónica, unido al metal M y que comprende de 1 a 20 átomos no metálicos diferentes de hidrógeno; caracterizada porque por lo menos dos, preferentemente por lo menos tres, de dichos grupos R1, R2, R3, R4 y R5 se seleccionan independientemente de entre los grupos alquilo o arilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y

(ii) un activador de ionización constituido por lo menos por un compuesto orgánico u organometálico capaz de formar una carga positiva en dicho complejo alil-metaloceno mediante la extracción de un anión alilo y la formación de un anión no coordinante que tiene una carga iónica deslocalizada, seleccionándose dichos activadores de activación entre los compuestos organometálicos oxigenados, compuestos organometálicos iónicos no coordinantes, ácidos de Lewis no coordinantes y compuestos de ciclopentadienilo polifluorados, con la condición de que dicha composición no sea el tetrafenilborato de bis-(η^5 -pentametilciclopentadienil)- η^3 -alilcirconio $[(C_5(CH_3)_5)_2Zr(\eta^3-C_3CH_5)]^+[B(C_6H_5)_4]^-$.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la (co)polimerización de α -olefinas con la ayuda de dicha composición catalítica.

Otros posibles objetivos de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción y ejemplos siguientes.

La expresión “(co)polimerización de α -olefinas” tal como se utiliza en el texto y reivindicaciones siguientes se refiere tanto a la homopolimerización como a la copolimerización de α -olefinas entre sí o con diferentes compuestos etilénicamente insaturados polimerizables con éstas.

El término “adecuado” tal como se utiliza en el texto y reivindicaciones con respecto a los grupos, radicales y sustituyentes en las fórmulas de compuestos orgánicos y organometálicos, se refiere a los grupos, radicales y sustituyentes que son compatibles con las características de estabilidad de dichos compuestos en estado puro, es decir supuestamente inertes basándose en las propiedades químicas generalmente conocidas de las diferentes partes de la molécula en cuestión.

El complejo que tiene la fórmula (Ia), (Ib) o (I') según la presente invención es un complejo alil-metaloceno sustituido de un metal del grupo 4 de la tabla periódica, y se caracteriza tanto por una estabilidad mejorada en solución o en estado puro, como también por una reactividad determinada durante la formación de composiciones catalíticas adecuadas para activar los procedimientos de (co)polimerización de α -olefinas, y particularmente de etileno.

De acuerdo con la definición anterior del complejo que tiene la fórmula (Ia), (Ib) o (I') el metal M puede ser titanio, circonio o hafnio, siendo preferido el circonio.

El radical R' unido al metal M en la fórmula (Ia), (Ib) o (I') representa un grupo alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono. Estos grupos alilo son conocidos en la química orgánica y de organometálicos, y sus compuestos con casi todos los metales existentes se describen en la bibliografía. Por el contrario, no se conoce ningún compuesto de metal-alilo que comprende grupos ciclopentadienilo coordinados y sustituidos con por lo menos dos grupos de hidrocarburos, por lo que consta al solicitante.

Los grupos R' alilo según la presente invención comprenden la estructura básica M-C-C=C en la que un átomo de carbono está unido al metal M y a un grupo etilénicamente insaturado. Estos grupos alilo pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono y, en la forma de realización más general, pueden comprender también diferentes metaloides desde el hidrógeno y el carbono tales como, por ejemplo, halógenos, especialmente el flúor y cloro, silicio y magnesio. Los grupos alilo sustituidos con aromáticos están asimismo incluidos en la definición anterior de R'.

Los grupos R' alilo según la presente invención son, por ejemplo, alilo, metalilo, 1-fenilalilo, 3-fenilalilo, 3-(pentafluorofenil)alilo, perfluoroalilo, but-2-enilo, pent-2-enilo, 3,3-dimetilalilo, ciclohexenilmetilo, 2-ciclopentilene-tilo, 3-trietilsililalilo. Los complejos que tienen la fórmula (Ia), (Ib) o (I') en la que R' es alilo, metalilo y perfluoroalilo son los preferidos por la sencillez de su estructura y preparación.

El grupo R'' en los complejos que tienen la fórmula (Ia), (Ib) o (I') representa, según la presente invención, un sustituyente monovalente general unido al metal M. Dicho grupo R'' puede tener cualquier significado general y específico conocido atribuido a él en la bibliografía especializada en el campo. Por consiguiente puede ser orgánico o inorgánico, de naturaleza más o menos aniónica dependiendo de la electronegatividad relativa de sus átomos constituyentes. Una segunda cadena terminal del grupo R'' puede unirse asimismo al grupo R' que tiene la fórmula (I) mediante un enlace covalente, formando como conjunto un grupo divalente unido al metal M y formando una estructura cíclica con éste.

Ejemplos no limitativos de los grupos de sustituyentes que pueden estar representados por R'' son hidrógeno, halógeno, tal como cloro o bromo, un alquilo C₁-C₂₀ o un grupo alquilarilo, un grupo alilo C₃-C₂₀, un grupo alquilsililo C₃-C₂₀, un grupo cicloalquilo C₅-C₂₀, un grupo arilo o arilalquilo C₆-C₂₀, un grupo alcoxil C₃-C₃₀ o tioalcoxilo, un grupo

carboxilato o carbamato C_2-C_{20} , un grupo dialquilamida C_2-C_{20} y un grupo alquilsililamida C_4-C_{20} . Ejemplos típicos de R'' son hidruro, haluro, preferentemente cloruro o bromuro, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada tal como metilo, etilo, butilo, isopropilo, isoamilo, octilo, decilo, bencilo, un grupo alquilsililo tal como por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo o tributilsililo, un grupo cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, un grupo

Según un aspecto preferido de la presente invención, el grupo R'' es un grupo alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, de manera análoga al que se definió anteriormente para el grupo R' , y es más preferentemente igual a R' .

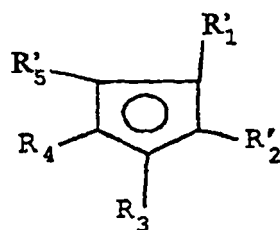
Cada uno de los radicales R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , unido a un primer grupo ciclopentadienilo en el complejo que tiene la fórmula (Ia), (Ib) o (I'), puede ser independientemente H, halógeno o cualquier grupo hidrocarbonado, si es necesario sustituido con heteroátomos adecuados, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Además, de manera análoga a la que es ya conocida en la bibliografía para otros complejos de ciclopentadienilo de los metales del grupo 4 de la tabla periódica, dos o aún más de dichos radicales que tienen una estructura adecuada, adyacente entre sí en el mismo anillo de ciclopentadienilo, pueden unirse entre sí para dar una estructura cíclica o también policíclica, saturada, insaturada o aromática, que tiene por lo menos un enlace común ("condensado", según el término normalmente utilizado) con dicho anillo de ciclopentadienilo. Ejemplos no limitativos de dichas estructuras cíclicas condensadas según la presente invención son los grupos 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, 1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenilo, 1,2,3-trimetilindenilo, octahidrofluorenilo, los grupos de benzocicloalquilpentadienilo descritos en la solicitud de patente italiana MI00A000680.

Además, según la presente invención, el radical R_1 en el complejo que tiene la fórmula (Ia), (Ib) o (I') puede sustituirse por un enlace covalente con dicho grupo R_6 para formar una estructura cíclica denominada "en puente", según la terminología utilizada actualmente en el campo, que comprende asimismo dicho metal M en el ciclo.

Según la presente invención, sin embargo, es crítico para por lo menos dos de dichos grupos R_1 a R_5 que han de seleccionarse de entre los grupos alquilo o arilo saturados que tienen de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10, átomos de carbono. Estos grupos sustituyentes pueden ser grupos monovalentes aislados, por ejemplo, metilo, etilo, bencilo, ciclohexilo, butilo, isobutilo, fenilo o grupos unidos entre sí para formar estructuras cíclicas, como es el caso, por ejemplo, del grupo $-(CH_2)_4-$ en los complejos de tetrahidroindenil metaloceno. También están incluidos en la definición de sustituyentes de alquilo o arilo según la presente invención los grupos "en puente" que tienen una estructura adecuada. Los grupos alquilo saturados con 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente incluidos en dichas estructuras cíclicas condensadas o en puente, se prefieren sin embargo.

Dicho grupo R_6 que tiene la fórmula (Ia), (Ib) o (I') según la presente invención, representa, en su forma más general, un grupo orgánico o inorgánico de naturaleza aniónica que contiene de 1 a 20 átomos diferentes del hidrógeno. R_6 por consiguiente puede ser, por ejemplo, un halógeno o un grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, amina, amida o carboxi. Se han observado resultados más ventajosos no obstante cuando dicho R_6 comprende por lo menos un átomo seleccionado de entre N, P, O o S, o un segundo grupo ciclopentadienilo, unido al metal M, y puede estar unido opcionalmente mediante un enlace covalente a dicho primer grupo ciclopentadienilo en sustitución del grupo R_1 .

En su forma preferida, R_6 representa, por ejemplo, cualquier grupo amida que tiene la fórmula R_7R_8N- , grupo fosfida que tiene la fórmula R_7R_8P- , el grupo oxi que tiene la fórmula R_7O- , el grupo tio que tiene la fórmula R_7S- o un segundo grupo ciclopentadienilo que tiene la fórmula (II) siguiente:



en la que cada uno de los diferentes grupos R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R_7 y R_8 se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier radical alquilo, arilo o sililo que tenga de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10, átomos de carbono, y que contenga opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de entre halógeno, oxígeno, azufre, silicio o germanio o dos cualquiera de dichos grupos, próximos de forma adecuada entre sí, pueden unirse por medio de un enlace covalente para formar una estructura cíclica, y además, un grupo R_7 o un grupo R'_1 del grupo ciclopentadienilo que tiene la fórmula (II) puede estar unido si es necesario a dicho primer grupo ciclopentadienilo mediante un enlace covalente en sustitución del grupo R_1 , para formar una estructura denominada "en puente", según la terminología actualmente utilizada, estructura cíclica, que comprende también dicho átomo metálico M que tiene la fórmula (Ia), (Ib) o (I') en el ciclo.

Dicha estructura “en puente” generalmente tiene de 1 a 20 átomos de carbono y puede comprender asimismo heteroátomos tal como Si o Ge sustituido con 2 radicales alquilo. Las estructuras en puente típicas conocidas en la materia son metileno, dimetilsilileno, 1,2-etileno, 1,4-butileno, xilileno, etc.

5 Ejemplos no limitativos de grupos R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R_7 y R_8 son hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilbutilo, octilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo, ciclohexi-
lo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, 2,4,6-trimetilciclohexilo, octilciclohexilo, fenilo, metilfenilo, etilfenilo, difenilo,
15 2,4,6-trimetilfenilo, octilfenilo, bencilo, 4-metilbencilo, difenilmetilo, trifluorometilo, perfluoroetilo, pentafluorofe-
nilo, 3,4,5-trifluorofenilo, diclorofenilo, clorofluorofenilo, triclorometilo, 2-metoxietilo, 2-trifluorometil-oxietilo, 4-
metoxifenilo y 4-etoxifenilo, trimetilsililo y trietilsililo.

Si, en particular, R_7 o R'_1 forman una estructura en puente dicho primer grupo ciclopentadienilo está constituido por grupos alquilo divalentes, que comprenden opcionalmente también heteroátomos unidos de forma adecuada, tales como los mencionados anteriormente. Ejemplos típicos pero no limitativos de estos ejemplos son metileno, 1,2-etileno,
15 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,4-but-2-enileno, dimetilsilileno, dietilsilileno, 1,2-tetrametildisilileno, 1,2-xilileno, 1,3-xilileno, 1,2-xilildimetileno, dimetilgermileno y 1,3-ciclohexileno.

Según un aspecto preferido de la presente invención, dicho grupo R_6 del complejo que tiene la fórmula (Ia), (Ib) o (I') es un segundo grupo ciclopentadienilo que tiene la fórmula (II) en la que por lo menos dos, y de manera más ventajosa por lo menos tres, de dichos grupos sustituyentes R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 y R'_5 son grupos hidrocarburo, más preferentemente alquilo.

Los complejos especialmente preferidos por la sencillez de su preparación, según la presente invención, son los complejos que tienen la fórmula (Ia), (Ib) o (I') en la que dicho primer y dicho segundo grupo ciclopentadienilo son
25 iguales y están sustituidos por al menos dos hidrocarburos, preferentemente grupos alquilo que tienen de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10, átomos de carbono, definidos anteriormente. Entre éstos, los complejos bis(tetrahidroindenilo), opcionalmente alquil sustituidos en el anillo de ciclopentadienilo o unidos entre sí por medio de un grupo “en puente” divalente, como se describió anteriormente, se ha descubierto que son más ventajosos para los fines de la presente invención.

30 A continuación se enumeran ejemplos no limitativos de complejos que tienen la fórmula (Ia), (Ib) o (I') según la presente invención:

bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio
35 cloruro de bis-(tetrametilciclopentadienil)circonio
etilen bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio
40 etilen bis-(tetrahidroindenil)dimetalilcirconio
metilen bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio
isopropil bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio
45 dimetilsilil bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio
dimetilgermil-bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio
50 bis-biciclo-[5.3.0]-decadienildialilcirconio
bis-biciclo-[6.3.0]-undecadienildialilcirconio
bis-biciclo-[10.3.0]-pentadecadienildialilcirconio
55 bis-9-metilbiciclo-[5.3.0]-decadienildialilcirconio[*dimetilsilil-bis-9-biciclo-[5.3.0]-decadienil*]dialilcirconio.

Asimismo está incluida en el alcance de la presente invención cualquier mezcla o composición que comprenda por lo menos uno de dichos complejos que tienen la fórmula (I), y, en particular, cualquier mezcla de dos o más de dichos complejos que tienen la fórmula (I).

Los complejos de alil-metaloceno según la presente invención pueden prepararse mediante técnicas conocidas en la materia, tal como se describió por ejemplo en el artículo anterior en “*J. Organometal. Chem.*” o en “*Angewandte Chemie*”, Int. Ed., 5(2), 151-266 (1966”).

65 Generalmente es suficiente hacer reaccionar, en condiciones adecuadas de atmósfera y disolventes inertes, un precursor de haluro de metaloceno adecuado, esencialmente correspondiente al complejo deseado que tiene la fórmula (Ia), (Ib) o (I') en el que por lo menos un grupo seleccionado de entre dichos grupos R' o R'' es, por ejemplo, cloro

o bromo, con un alil metálico, tal como, por ejemplo, un litioalilo o, aún mejor un cloruro de alil magnesio. En casos especiales, sin embargo, los expertos en la materia pueden seleccionar otros métodos entre los conocidos en la síntesis organometálica para obtener alil-metalocenos, sin que sea ninguna novedad. Debe observarse con atención sin embargo la mayor simplicidad de la síntesis de los complejos alil-metaloceno reivindicados en la presente memoria, además del mayor rendimiento (normalmente más del 60%) con respecto a los complejos de alquilo análogos, y particularmente los complejos de metilo.

Los complejos según la presente invención son sorprendentemente estables durante un periodo de tiempo incluso a temperatura ambiente o superior, con respecto a otros complejos de alil-metaloceno que no comprenden un grupo ciclopentadienilo sustituido adecuadamente, tal como por ejemplo, bis-indenil-dialilcirconio, 1,2-etilenbis(1-indenil) dialilcirconio y bisciclopentadienildialilcirconio. Este último de hecho se degrada rápidamente en una solución de tolueno o ciclohexano a temperatura ambiente, con formación de propileno y un residuo negro no caracterizado. Los problemas obvios con relación a la conservación durante un periodo de tiempo se resuelven por lo tanto, mientras que representan un serio inconveniente en la utilización de complejos de alquil-metaloceno conocidos en la técnica.

Los complejos anteriores que tienen la fórmula (I') se ha demostrado también que presentan ventajas particulares en la formación de composiciones con actividad catalítica excelente en la polimerización de olefinas. En particular, permiten preparar composiciones analíticas mediante reacción con activadores ionizantes conocidos en la técnica, sin adición de alquilo de aluminio, como coactivadores organometálicos, reduciendo de este modo drásticamente la cantidad de residuos metálicos en el polímero olefínico obtenido al final del proceso.

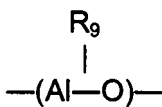
Un aspecto adicional de la presente invención se refiere por lo tanto a una composición catalítica para la (co) polimerización de α -olefinas que comprende por lo menos los dos componentes siguientes:

- (i) por lo menos un complejo de alil-metaloceno que tiene la fórmula (I'), y
- (ii) un activador de ionización constituido por lo menos por un compuesto orgánico u organometálico capaz de formar una carga positiva en dicho complejo alil-metaloceno mediante la extracción de un anión alilo y la formación de un anión no coordinante que tiene una carga iónica deslocalizada.

Dichos componentes (ii) formadores de activadores de ionización son generalmente conocidos en la técnica y pueden dividirse en cuatro categorías principales: I) compuestos organometálicos oxigenados, II) compuestos organometálicos iónicos no coordinantes, III) ácidos de Lewis no coordinantes y IV) compuestos polifluorados de ciclopentadienilo. Los compuestos de tipo II), III) y particularmente IV) son los preferidos.

Los compuestos de tipo I) según la presente invención son derivados oligoméricos o poliméricos órgano-oxigenados de aluminio, galio o estaño. En estos compuestos existen por lo menos dos átomos de un metal seleccionado de entre Al, Ga y Sn, que están unidos cada uno a un átomo de oxígeno y por lo menos un grupo hidrocarbilo, preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente metilo.

Según este aspecto de la invención, el componente (ii) es más preferentemente un aluminóxano polimérico. Como es sabido, los aluminóxanos son compuestos que contienen enlaces Al-O-Al, con una relación O/Al variable, obtenidos en la técnica por reacción, en condiciones controladas, de un alquil aluminio, o haluro de alquil aluminio, con agua u otros compuestos que contienen cantidades predeterminadas de agua disponible, como por ejemplo, en el caso de la reacción de trimetilaluminio con sulfato de aluminio hexahidratado, sulfato de cobre pentahidratado o sulfato de hierro pentahidratado. Los aluminóxanos que se utilizan preferentemente para la formación del catalizador de polimerización de la presente invención son compuestos oligo- o poliméricos cíclicos y/o lineales, caracterizados por la presencia de unidades repetidas que tienen la fórmula (III) siguiente:



en la que R_9 es un grupo alquilo C_1-C_6 , preferentemente metilo.

Cada molécula de aluminóxano contiene preferentemente de 4 a 70 unidades repetidas que no son todas necesariamente iguales, pero pueden contener diferentes grupos R_9 .

Dichos aluminóxanos, y particularmente el metilaluminóxano (MAO), son compuestos que pueden obtenerse por los procedimientos químicos organometálicos conocidos, por ejemplo por la adición de trimetil aluminio a una suspensión en hexano de sulfato de aluminio hidratado.

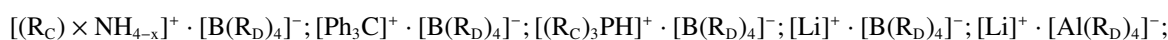
Cuando se utilizan para la formación de un catalizador de polimerización según la presente invención, los aluminóxanos se ponen en contacto con un complejo que tiene la fórmula (I') en tales proporciones que la relación atómica entre Al y el metal M está comprendida en el intervalo entre 10 y 10.000 y preferentemente entre 100 y 5.000. La

secuencia con la que el complejo de alil-metaloceno en el componente (i) y el aluminoxano (ii) se ponen en contacto entre sí, no es particularmente crítica.

Además de los aluminoxanos anteriores, la definición del componente (ii) según la presente invención también comprende galoxanos (en los que, en las fórmulas anteriores, el galio está presente en lugar de aluminio, y estanoxanos, cuya utilización como cocatalizadores para la polimerización de olefinas en presencia de complejos de metaloceno es conocida, por ejemplo, en las patentes US nº 5.128.295 y US nº 5.258.475.

Los compuestos de tipo II) que pueden utilizarse como activadores según la presente invención son compuestos organometálicos iónicos de un metal M' seleccionado de entre boro, aluminio o galio, y preferentemente boro, constituidos por un catión capaz de reaccionar con el complejo de fórmula (I') extrayendo el grupo alilo de éste para formar uno o más compuestos estables y no reactivos, preferentemente neutros, y también de un anión orgánico no coordinante que contiene el metal M', cuya carga negativa está deslocalizada en una estructura multicéntrica.

Los componentes (ii) adecuados como sistemas de ionización de tipo II) anterior se seleccionan preferentemente de entre compuestos orgánicos voluminosos de boro y aluminio, tales como por ejemplo, los representados por las siguientes fórmulas generales:



en las que el subíndice "x" es un número entero comprendido entre 0 y 3, cada grupo R_C representa independientemente un radical alquilo o arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa independientemente un radical arilo parcialmente o preferentemente, totalmente fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

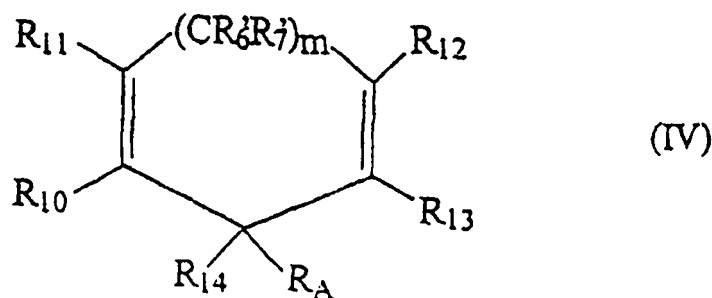
Dichos compuestos de tipo II) se utilizan generalmente en cantidades tales que la relación entre el átomo M' en el componente (ii) y el átomo M en el complejo alil-metaloceno que tiene la fórmula (I) está comprendido en el intervalo entre 0,1 y 15, preferentemente entre 0,5 y 10, más preferentemente entre 1 y 6.

Los compuestos de tipo III) son ácidos de Lewis orgánicos fuertes tales como los arilderivados de boro y aluminio, preferentemente fluorados en los anillos aromático, tales como, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro. Según la presente invención, dichos compuestos de tipo III), cuando se utilizan en una cantidad más o menos estequiométrica o en ligero exceso, reaccionan con el metaloceno de fórmula (II) extrayendo un anión alilo y formando por una parte el catión metaloceno deseado y, por la otra, un anión voluminoso y no coordinante, con deslocalización de la carga negativa.

Ejemplos de compuestos de ionización de tipo II) o III) que pueden utilizarse como componente (ii) en las composiciones catalíticas según la presente invención, se describen ampliamente en la técnica, combinados con varios complejos de metaloceno, por ejemplo, en las publicaciones de patente siguientes, cuyos contenidos se incorporan a la presente memoria como referencia:

- Solicitudes de patente europea publicadas con el nº EP-A-277.003, EP-A-277.004, EP-A-522.581, EP-A-495.375, EP-A-520.732, EP-A-478.913, EP-A-468.651, EP-A-427.697, EP-A-421.659, EP-A-418.044;
- Solicitudes de patente internacional publicadas con el nº: WO 92/00333, WO 92/05208, WO 91/09882;
- Patentes US nº 5.064.802, nº 2.827.446 y nº 5.066.739.

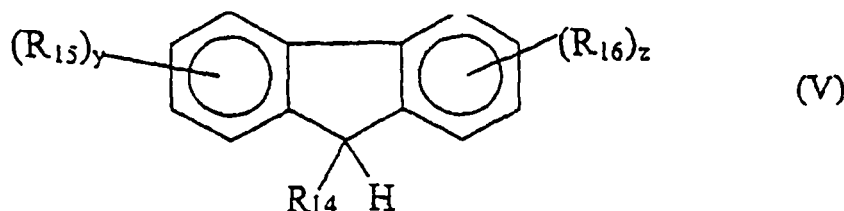
Los compuestos activadores de tipo IV) que pueden utilizarse para los objetivos de la presente invención son determinados compuestos orgánicos fluorados, que comprenden por lo menos un ciclo di-insaturado con 5 ó 6 átomos de carbono, que tiene la fórmula (IV) siguiente:



en la que:

- cada R_i (siendo "i" un número entero del 10 al 14), el grupo de R'_6 y R'_7 es un sustituyente del ciclo di-insaturado independientemente seleccionado de entre hidrógeno, flúor y un grupo hidrocarbilo fluorado o no fluorado, alifático o aromático, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, opcionalmente unido a un grupo R_i hidrocarbilo adyacente a éste que forma un ciclo condensado adicional con dicho ciclo di-insaturado, con la condición de que por lo menos tres, preferentemente por lo menos cuatro, de los grupos R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R'_6 o R'_7 se seleccionen independientemente de entre el grupo constituido por:
 - flúor, o
 - un grupo alquilo fluorado que tiene la fórmula $-CF(R'_8R'_9)$, en la que cada grupo R'_8 o R'_9 puede tener cualquiera de los significados anteriores de los grupos R_i y por lo menos uno de estos es flúor o un alquilo fluorado por lo menos en la posición 1, o un arilo Ar_F fluorado tal como se define a continuación, o un grupo vinilo V_F fluorado tal como se define a continuación, o
 - un grupo arilo Ar_F fluorado sustituido en el anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R'_8R'_9)$ tal como se definió anteriormente o un grupo Ar_F diferente, o
 - un grupo vinilo V_F fluorado sustituido en por lo menos dos posiciones del doble enlace con grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R'_8R'_9)$ o un grupo Ar_F tal como se definió anteriormente;
- El grupo R_A es hidrógeno, -OH, -SH, o forma, junto con dicho grupo R_{14} , un carbonil oxígeno, pero preferentemente es hidrógeno; y
- "m" puede tener los valores de 1 ó 0, y más específicamente, es 1 cuando dicho grupo $-CR'_6R'_7-$ está presente y dicho ciclo di-insaturado comprende 6 átomos de carbono, mientras que es 0 en el caso preferido en el que dicho grupo $-CR'_6R'_7-$ está sustituido por un enlace covalente y dicho ciclo di-insaturado comprende 5 átomos de carbono.

Los activadores de tipo IV) especialmente preferidos son los fluorenil fluorados incluidos en la fórmula (IV) anterior, que tienen la fórmula (V) siguiente:



en la que:

R_{14} tiene el mismo significado definido para los compuestos que tienen la fórmula (IV);

(y) es un número entero del 1 al 4;

(z) es un número entero del 1 al 4;

los grupos R_{15} y R_{16} son si es necesario, sustituyentes independientemente de cada átomo de hidrógeno del respectivo anillo aromático en una o más de las cuatro posiciones disponibles, y se seleccionan de entre flúor o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático, fluorado o no fluorado que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, opcionalmente unido a un grupo hidrocarbilo R_{15} diferente, respectivamente, R_{16} para formar un ciclo adicional, con la condición de que por lo menos 3, preferentemente por lo menos 4, de dichos grupos R_4 , R_{15} y R_{16} , se seleccionen independientemente de entre el grupo constituido por:

- flúor, o
- un grupo alquilo fluorado que tiene la fórmula $-CF(R'_8R'_9)$, en la que cada grupo R'_8 o R'_9 puede tener cualquiera de los significados anteriores de los grupos R_i y por lo menos uno de estos es flúor o un alquilo fluorado por lo menos en la posición 1, o un arilo Ar_F fluorado tal como se define a continuación, o un grupo vinilo V_F fluorado tal como se define a continuación, o
- un grupo arilo Ar_F fluorado sustituido en el anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R'_8R'_9)$ tal como se definió anteriormente o un grupo Ar_F diferente, o

ES 2 273 911 T3

- un grupo vinilo V_F fluorado sustituido en por lo menos dos posiciones del doble enlace con grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R'_8R'_9)$ o un grupo Ar_F tal como se definió anteriormente;

En una forma de realización preferida, en los compuestos que tienen la fórmula (V), los ocho grupos R_{15} y R_{16} son iguales y son trifluorometilo, o aún más preferentemente flúor.

Los compuestos anteriores que tienen la fórmula (IV) y los más preferidos que tienen la fórmula (V), junto con los métodos de preparación relativos y su utilización como activadores ionizantes en composiciones catalíticas para la polimerización de α -olefinas, se describen ampliamente en la solicitud de patente europea publicada con el número 1.013.675, cuyos contenidos están incorporados en su totalidad a la presente memoria como referencia.

Según la presente invención, los activadores anteriores constituidos por los compuestos de tipo IV) se añaden de manera ventajosa a la composición catalítica en una relación molar comprendida entre 1 y 10, preferentemente entre 1,1 y 5, con respecto a los moles del complejo alil-metaloceno que tiene la fórmula (I').

A continuación se enumeran los ejemplos no limitativos de las composiciones catalíticas según la presente invención:

- bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno
- bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio/metilalumoxano
- bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio/ $B(C_6F_5)_4CPh_3$
- bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-fluoreno
- bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio/ $B(C_6F_5)_3$
- bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(pentafluoro-fenil)fluoreno
- bis-(pentametilciclopentadienil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno
- bis-(pentametilciclopentadienil)dialilcirconio/metilalumoxano
- bis-(pentametilciclopentadienil)dialilcirconio/ $B(C_6F_5)_4CPh_3$
- bis-(pentametilciclopentadienil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-fluoreno
- bis-(pentametilciclopentadienil)dialilcirconio/ $B(C_6F_5)_3$
- bis-(pentametilciclopentadienil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(pentafluoro-fenil)fluoreno
- bis-(pentametilciclopentadienil)dialilcirconio/9,9'-bis(9H-fluoreno)1,1',2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-hexadecafluor
- cloruro de etil-bis-(tetrametilciclopentadienil)alilcirconio/metilalumoxano
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)-fluoreno
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/metilalumoxano
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/ $B(C_6F_5)_4CPh_3$
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-fluoreno
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(pentafluorofenil)fluoreno
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/9,9'-bis(9H-fluoreno)1,1',2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-hexadecafluor
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dimetilalilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluoro-fenil)flúor
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dimetilalilcirconio/metilalumoxano
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dimetilalilcirconio/ $B(C_6F_5)_4CPh_3$
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dimetilalilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-fluoreno

ES 2 273 911 T3

- etilen bis-(tetrahidroindenil)dimetilalilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(pentafluorofenil)fluoreno
- etilen bis-(tetrahidroindenil)dimetilalilcirconio/9,9'-bis(9H-fluoreno)1,1',2,2',3,3',4,4',5,5', 6,6',7,7',8,8'-hexadecafluor
- dimetilsilil bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)-fluoreno
- dimetilsilil bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/metilalumoxano
- dimetilsilil bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/B(C₆F₅)₄CPh₃
- dimetilsilil bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-fluoreno
- dimetilsilil bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(pentafluorofenil)fluoreno
- dimetilsilil bis-(tetrahidroindenil)dialilcirconio/9,9'-bis(9H-fluoreno)1,1',2,2',3,3',4,4',5,5', 6,6',7,7',8,8'-hexadecafluor
- bis-biciclo-[5.3.0]-decadienildialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)-fluoreno
- bis-biciclo-[5.3.0]-decadienildialilcirconio/metilalumoxano
- bis-biciclo-[5.3.0]-decadienildialilcirconio/B(C₆F₅)₄CPh₃
- bis-biciclo-[5.3.0]-decadienildialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-fluoreno
- bis-biciclo-[5.3.0]-decadienildialilcirconio/1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-hidroxi-9-(pentafluorofenil)fluoreno
- bis-biciclo-[5.3.0]-decadienildialilcirconio/9,9'-bis(9H-fluoreno)1,1',2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-hexadecafluor

Según un aspecto particular de la presente invención, para producir composiciones catalíticas heterogéneas con respecto al medio de polimerización de las α -olefinas, por ejemplo para su utilización en la polimerización en fase gas, los componentes (i) e (ii) anteriores pueden también colocarse sobre soportes sólidos inertes, constituidos preferentemente por óxidos de Si y/o Al, tal como por ejemplo, sílice, alúmina o silicoaluminatos, pero si es necesario también de naturaleza polimérica, tal como determinados poliestirenos funcionalizados conocidos para este objetivo. Para el soporte de dichos componentes, pueden utilizarse técnicas de soporte conocidas, que comprenden poner en contacto normalmente, en un medio líquido inerte adecuado, entre el vehículo, opcionalmente activado calentando a temperaturas que superan los 200°C, y uno o ambos componentes (i) e (ii) del catalizador de la presente invención. Para los objetivos de la presente invención, no es necesario que ambos componentes estén soportados, ya que también es posible solamente para el complejo que tiene la fórmula (I'), el componente ionizante (ii) o la composición catalítica total que esté presente en la superficie del portador.

También están incluidos en el alcance de la presente invención los complejos y composiciones catalíticas basadas en éstos, que se han colocado sobre un soporte sólido mediante la "funcionalización" de este último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y un complejo alil-metaloceno incluido en la fórmula anterior (Ia), (Ib) o (I').

Además de los dos componentes (i) e (ii), pueden añadirse opcionalmente uno o más aditivos o componentes a la composición catalítica de la presente invención, según lo que se conoce en la práctica normal para la polimerización de olefinas, para obtener un sistema catalítico adecuado que satisfaga los requisitos específicos. Los sistemas catalíticos obtenidos de este modo deberían considerarse que están incluidos en el alcance de la presente invención. Los aditivos o componentes que pueden incluirse en la preparación y/o formulación de la composición catalítica de la presente invención son disolventes inertes tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, aditivos seleccionados que se coordinan débilmente, por ejemplo, de entre olefinas no polimerizables o determinados éteres fluorados, agentes halogenantes tales como los haluros de silicón, hidrocarburos halogenados, preferentemente clorados, y similares y de nuevo todos los demás componentes posibles utilizados en la técnica para la preparación de los catalizadores homogéneos tradicionales de tipo metaloceno para la (co)polimerización de α -olefinas.

Los componentes (i) e (ii) forman la composición catalítica según la presente invención por contacto entre sí, preferentemente en un diluyente inerte y a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y la temperatura ambiente seleccionada para la polimerización, que puede ser también, para determinados procedimientos, 150°C o superior, y para tiempos que varían entre 10 segundos y 1 hora, más preferentemente entre 1 y 30 minutos. Los diluyentes inertes adecuados para este fin son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, preferentemente líquidos a temperatura ambiente.

La composición catalítica según la presente invención puede utilizarse con excelentes resultados en sustancialmente todos los procedimientos de (co)polimerización de α -olefinas, ya sea en continuo o en discontinuo, en una o más etapas, tales como, por ejemplo, los procedimientos a baja (0,1 a 1,0 MPa), media (1,0 a 10 MPa) o alta (10 a 150

MPa) presión, a temperaturas comprendidas entre 20°C y 240°C, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte. El hidrógeno puede utilizarse de manera conveniente como regulador del peso molecular.

Las α -olefinas típicas (co)polimerizables con los catalizadores según la presente invención son hidrocarburos insaturados alifáticos que tienen entre 2 y 30 átomos de carbono, lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno, tales como flúor o cloro, cuya molécula contiene por lo menos un grupo primario insaturado ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Dichos hidrocarburos insaturados pueden comprender asimismo grupos cíclicos y/o una o más insaturaciones $\text{C}=\text{C}$ adicionales, al final de la cadena o internas, conjugadas o no conjugadas con dicho grupo primario insaturado. Ejemplos de estas α -olefinas comprenden etileno, propileno, estireno, 1-buteno, 4-metilpent-1-eno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-octadeceno, 1,4-hexadieno, 1,3-butadieno, 1-isopreno, etiliden-norborneno. Se prefiere particularmente el etileno tanto en los procedimientos de homopolimerización para obtener polietileno de alta densidad muy cristalino como en los procedimientos de copolimerización con una o más α -olefinas o con dienos no conjugados, para obtener polietileno de baja densidad (denominado también LLDPE o VLDPE) o cauchos olefínicos saturados (por ejemplo EPR) o cauchos olefínicos insaturados (por ejemplo EODM).

Estos procedimientos pueden realizarse en solución o en suspensión en un diluyente líquido que consiste normalmente en un hidrocarburo saturado alifático o cicloalifático, que tiene entre 3 y 8 átomos de carbono, pero que puede también consistir en un monómero como, por ejemplo, en el procedimiento de copolimerización conocido de etileno y propileno en propileno líquido. La cantidad de catalizador introducido en la mezcla de polimerización se selecciona preferentemente de modo que la concentración del metal M de transición esté comprendida entre 10^{-5} y 10^{-8} moles/litro.

Según la utilización frecuente, pequeñas cantidades, normalmente en concentraciones entre 10^{-3} y 10^{-4} moles/litro, en la mezcla de reacción, de trialkilos de aluminio tal como el trietilaluminio o el triisobutil aluminio (TIBAL) se añaden al reactor de polimerización como antioxidante para eliminar cualquier impureza que pueda envenenar el catalizador, por ejemplo vestigios de oxígeno o humedad. Estos antioxidantes no deberían considerarse en modo alguno como parte de la composición catalítica según la presente invención.

Alternativamente, la polimerización puede realizarse en fase gas, por ejemplo, en un reactor de lecho fluido, normalmente a presiones comprendidas entre 0,5 y 5 MPa y a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C.

Según un aspecto particular de la presente invención, la composición catalítica para la (co)polimerización de α -olefinas se prepara independientemente (preformada) por contacto de los componentes (i) e (ii), y se introduce posteriormente en el medio de polimerización. La composición catalítica puede cargarse en primer lugar en el reactor de polimerización, seguida de la mezcla de reactivo que contiene la olefina o la mezcla de olefinas que deben polimerizarse, o la composición catalítica puede cargarse dentro del reactor que contiene ya la mezcla de reacción o, por último, la mezcla del reactivo y la composición catalítica pueden alimentarse simultáneamente al reactor en un procedimiento continuo típico.

Según otro aspecto de la presente invención, el catalizador se forma *in situ*, por ejemplo introduciendo los componentes (i) e (ii) preformados por separado en el reactor de polimerización que contiene los monómeros olefínicos preseleccionados.

Los catalizadores según la presente invención pueden utilizarse con excelentes resultados en la polimerización de etileno para proporcionar polietileno lineal y en la copolimerización de etileno con propileno o de α -olefinas superiores, que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono, para proporcionar los copolímeros que presentan diferentes características dependiendo de las condiciones específicas de polimerización y de la cantidad y estructura de la α -olefina. Por ejemplo, los polietilenos lineales pueden obtenerse, con una densidad comprendida entre 0,880 y 0,940, y con pesos moleculares comprendidos entre 10.000 y 2.000.000. Las α -olefinas utilizadas preferentemente como comonómeros de etileno en la producción de polietileno lineal de baja o media densidad (conocido con las abreviaturas ULDPE, VLDPE y LLDPE, dependiendo de la densidad), son propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

La composición catalítica de la presente invención puede utilizarse también de manera conveniente en procedimientos de copolimerización de etileno y propileno para dar copolímeros elastoméricos saturados vulcanizables por ejemplo mediante peróxidos y son sumamente resistentes al envejecimiento y degradación, o en la terpolimerización de etileno, propileno y un dieno no conjugado, que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, para obtener cauchos vulcanizables del tipo EPDM. En el caso de estos últimos procedimientos, se ha descubierto que los catalizadores de la presente invención permiten la producción de polímeros con un contenido de dieno particularmente alto y un peso molecular medio, en las condiciones de polimerización.

Los dienos no conjugados preferidos para esta finalización son, por ejemplo: 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclo-octadieno; 5-metileno-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y sus mezclas.

En el caso de los terpolímeros EPDM, la cantidad de monómero dieno convenientemente no excede del 15% en peso, y está preferentemente comprendida entre el 2 y el 10% en peso. Por otra parte, el contenido en propileno está convenientemente comprendido entre el 20 y el 50% en peso.

La composición catalítica según la presente invención puede utilizarse también en procedimientos de homo- y copolimerización de α -olefinas diferente de etileno, en las condiciones normalmente utilizadas en la técnica para los procedimientos de polimerización correspondientes con los catalizadores conocidos a base de metallocenos, que dan, con excelentes rendimientos, polímeros atácticos, isotácticos o sindiotácticos, dependiendo de la estructura y geometría del complejo metalloceno activado. Las α -olefinas adecuadas para este objetivo son las que tienen entre 3 y 20, preferentemente entre 3 y 10, átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con átomos de halógeno o núcleos aromáticos tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno y estireno.

La presente invención se describe con mayor detalle a partir de los ejemplos siguientes, que, sin embargo, se proporcionan a título únicamente ilustrativo y no limitativo del alcance general de la propia invención.

Ejemplos

Las técnicas analíticas y métodos de caracterización siguientes se utilizan en la forma de realización de los ejemplos que ilustran la invención.

- espectroscopia ^1H -RMN, para la caracterización de las estructuras moleculares de los complejos y de los polímeros olefínicos, mediante un espectrómetro de resonancia magnética nuclear mod. Broker MSL-300, utilizando CDCl_3 como disolvente a menos que se indique de otra manera.
- Cromatografía de permeación en gel (GPC), para determinar los pesos moleculares medios de los polímeros olefínicos M_n y M_w y la distribución MWD relativa, mediante un cromatógrafo WATERS 150-CV, utilizando un refractómetro diferencial Waters como detector, eluyendo con 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con Santonox) a 135°C . Se utilizó un conjunto de columnas μ -Styragel HT (Waters) del cual tres tenían dimensiones de poro de 10^3 , 10^4 y 10^5 Å respectivamente y dos con dimensiones de poro de 10^6 Å, creando un caudal de eluyente de 1 ml/min. Los datos se obtuvieron y procesaron mediante el programa informático Máxima 820 versión 3.30 (Millipore); el cálculo del peso molecular medio en número (M_n) y ponderado (M_w) se realizó por calibración universal, seleccionando patrones de poliestireno con pesos moleculares comprendidos en el intervalo entre 6.500.000 y 2.000 para la calibración.

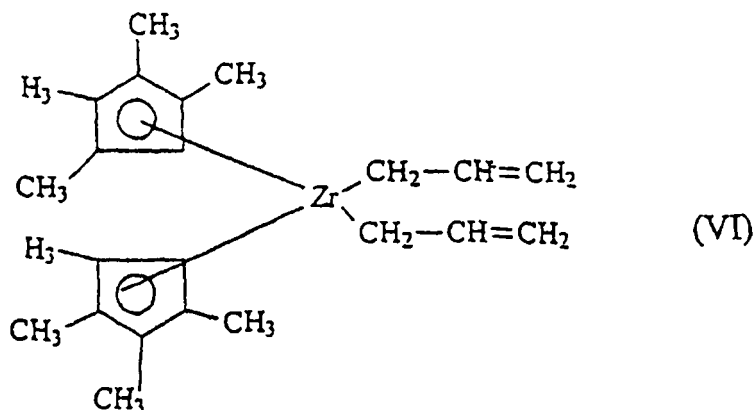
Los reactivos y disolventes utilizados en la forma de realización de los ejemplos siguientes son productos comerciales puros, a menos que se indique de otro modo. Antes de su utilización, los disolventes se someten a secado o a destilación con secado según procedimientos convencionales. En particular, se utilizaron los siguientes reactivos:

- dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)circonio de Witco, utilizado tal como se recibe
- dicloruro de bis-biciclo [5.3.0]decadienilcirconio preparado según la formulación especificada en la patente US nº 5.900.517
- dicloruro de *rac*-etileno-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)-circonio de Witco, utilizado tal como se recibe
- dicloruro de *rac*-etileno-bis(1-indenil)-circonio de Witco, utilizado tal como se recibe

A menos que se indique de otro modo, todas las reacciones de síntesis y operaciones preliminares a los procedimientos de polimerización, así como la conservación y manipulación de los compuestos organometálicos, se efectúan en una atmósfera inerte de nitrógeno o argón dependiendo de la necesidad.

Ejemplo 1

Preparación de bis(tetrametilciclopentadienil)-dialilcirconio (VI)



ES 2 273 911 T3

2,5 g (6,19 mmoles) de dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)circonio y 100 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro se cargan bajo argón en un tubo de ensayo con cola. Se enfría la solución a -70°C y se añaden 15 ml de una solución 2 M de cloruro de alilmagnesio de THF. Se deja que la mezcla suba a la temperatura ambiente. Se seca la solución obteniéndose un residuo al que se añaden 50 ml de tolueno anhidro; se seca la mezcla para eliminar cualquier vestigio de THF. El residuo se extrae con 100 ml de pentano anhidro entre 30 y 40°C . Se filtra la mezcla y la solución se concentra al vacío hasta un volumen de 10 ml y se enfría a -50°C , obteniéndose un precipitado. Los cristales se filtran rápidamente y el sólido se seca a continuación al vacío. Se obtienen 2 g de un sólido cristalino que, después de la caracterización por ^1H RMN, se comprueba que consiste en el complejo deseado de fórmula (VI), con un rendimiento del 77%.

^1H RMN (disolvente C_6D_6): 5,6 ppm (quint, 2H); 5,0 ppm (s, 2H); 2,76 ppm (d, 8H); 1,68 ppm (s, 12H); 1,5 ppm (s, 12H).

Ejemplo 2

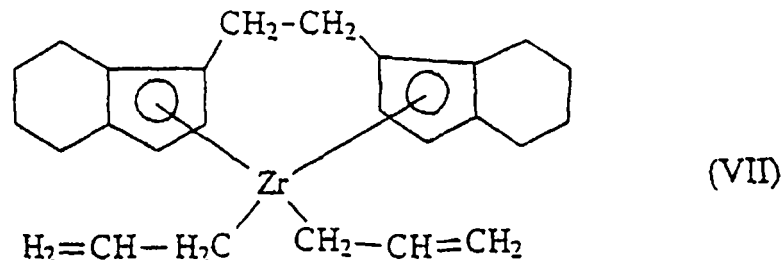
Preparación de cloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)alilcirconio

Se sigue básicamente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 anterior, pero utilizando una relación molar de aproximadamente 1/1 entre los dos reactivos. Se añaden 2,5 ml de una solución 2 M de cloruro de alilmagnesio en THF a 1,8 g (4,45 mmoles) de dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)circonio, disuelto en 50 ml de THF anhidro y se enfría a -70°C . Se lleva la solución a temperatura ambiente y se evapora el disolvente a sequedad obteniéndose un residuo que se extrae con 50 ml de pentano anhidro. Se concentra la solución al vacío hasta un volumen de 20 ml y se enfría a -50°C obteniéndose un precipitado. Los cristales se filtran rápidamente y el sólido se seca a continuación al vacío. Se obtienen 1,1 g de un sólido, tras la caracterización por RMN ^1H , se comprueba que está constituido por el complejo monoalílico deseado (rendimiento del 60%). El producto es estable durante varios días en disolución, en estado sólido es estable a temperatura ambiente durante un periodo indefinido.

RMN ^1H (disolvente C_6D_6): 6,16 ppm (quint, 1H); 5,25 ppm (s, 2H); 3,15 ppm (d, 4H); 1,91 ppm (s, 3H); 1,82 ppm (s, 3H); 1,77 ppm (s, 3H); 1,71 ppm (s, 3H).

Ejemplo 3

Preparación de *rac*-etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dialilcirconio (VII)



Se añaden 7 ml de una solución 2 M de cloruro de alilmagnesio a 2 g (5,0 mmoles) de dicloruro de *rac*-etilen-bis-(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, disuelto en 100 ml de THF anhidro y se enfría a -70°C . La mezcla se deja subir a la temperatura ambiente. Se seca la solución obteniéndose un residuo al que se añaden 100 ml de tolueno anhidro y se seca de nuevo para eliminar cualquier vestigio de THF. Se extrae el residuo con 100 ml de pentano anhidro (dos veces). Se filtra la mezcla y se concentra la solución al vacío hasta un volumen entre 20 y 30 ml y se enfría a -70°C , obteniéndose un precipitado sólido. Se decanta la solución madre y el sólido se seca a continuación al vacío. Se obtienen 2,08 g de un sólido ligeramente amarillo, que, tras la caracterización por ^1H RMN, se comprueba que está constituido por el complejo deseado de fórmula (VII), (rendimiento del 98%). El producto es estable a temperatura ambiente, en solución es estable durante varios días.

RMN ^1H (disolvente C_6D_6): 5,6 ppm (quint, 2H); 5,16 ppm (d, 2H); 4,63 ppm (d, 2H); 2,98 ppm (d, 8H); 2,56 ppm (m, 6H); 2,31 ppm (m, 6H); 2,11 ppm (m, 4H); 1,9 ppm (m, 4H).

Ejemplo 4

(Comparativo)

Preparación de *rac*-etilen-bis(1-indenil)dialilcirconio

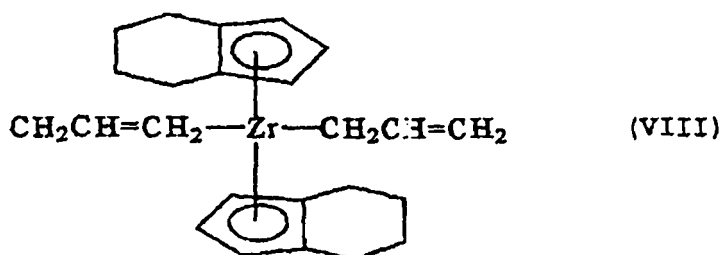
Se añaden 5 ml de una solución 2 M de cloruro de alilmagnesio en THF a 1 g (2,38 mmoles) de dicloruro de *rac*-etilen-bis(1-indenil)circonio, disuelto en 50 ml de THF anhidro y se enfría a -70°C . Se deja subir la temperatura a 0°C en tres horas. Se seca la solución evaporando el disolvente a 0°C . Se añaden 50 ml de tolueno anhidro (enfriado

a 0°C) y se seca la mezcla de nuevo para eliminar cualquier vestigio de THF. Se extrae el residuo con una mezcla de 50 ml de pentano anhidro y 20 ml de heptano anhidro. Se filtra la mezcla y se concentra la solución al vacío hasta un volumen de 10 ml, manteniéndose la temperatura a 0°C. Se filtra el sólido, se lava con pentano frío y se seca al vacío. Se conserva el producto en un congelador. Al efectuar el análisis por RMN a temperatura ambiente la solución se vuelve turbia a los pocos minutos con la subsiguiente formación de precipitados marrones. Después de unas pocas horas el espectro RMN ¹H pone de manifiesto la desaparición del producto de dialilo con formación de propileno.

RMN ¹H (disolvente C₇D₈): 7,46 ppm (doblete de dobletes, 2H); 7 ppm (m, 4H); 6,6 ppm (d, 2H); 5,6 ppm (d, 2H); 5,3 ppm (q, 2H); 4,9 ppm (d, 26H); 3,1 ppm (m, 4H); 2,1 ppm (d, 8H).

Ejemplo 5

Preparación de bis-(4,5,6,7-tetrahidroindenil)dialilcirconio

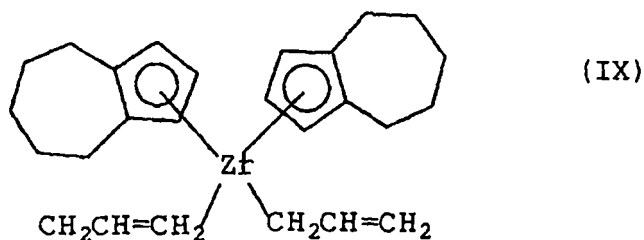


Se añaden 20 ml de una solución en THF de cloruro de alilmagnesio (2 M) a 4,41 g (10 mmoles) de dicloruro de bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio, disuelto en 100 ml de THF anhidro y se enfría a -70°C. Se deja subir la mezcla a temperatura ambiente. Se seca la solución obteniéndose un residuo al que se añaden 50 ml de tolueno anhidro y que se seca de nuevo para eliminar cualquier vestigio de THF. Se extrae el residuo tres veces con 100 ml de pentano anhidro en ebullición. Se filtra la solución y se lava el sólido con hexano. Se concentra la solución al vacío hasta un volumen pequeño, se filtra el sólido y se lava con hexano y se seca al vacío. Se obtienen 4,1 g del producto deseado de fórmula (VIII) con un rendimiento del 93%.

RMN ¹H (disolvente C₆D₆): 5,6 ppm (quint, 2H); 5,16 ppm (t, 2H); 4,63 ppm (d, 2H); 2,98 ppm (d, 8H); 2,56 ppm (m, 6H); 2,3 ppm (m, 6H); 2,1 ppm (m, 4H); 1,9 ppm (m, 4H).

Ejemplo 6

Preparación de bis-biciclo[5.3.0]decadienil-circoniodialilo



Se hacen reaccionar 4,7 g (10 mmoles) de dicloruro de bis-biciclo[5.3.0]decadienil-circonio en 100 cc de THF anhidro a -70°C con 20 cc de una solución 2 M de cloruro de alilmagnesio en THF. Se deja subir la temperatura hasta la temperatura ambiente, se evapora la solución a sequedad, se añaden 50 cc de tolueno y se seca de nuevo la solución. Se extrae el residuo con pentano anhidro y se concentra la mezcla hasta un pequeño volumen al vacío. Se filtra el sólido y se lava con pentano. Se seca la solución con una bomba mecánica. Se obtienen 4,1 g de un sólido que, tras el análisis por RMN ¹H, se comprueba que está constituido por el producto deseado de fórmula (IX), con un rendimiento del 93%.

RMN ¹H (disolvente C₆D₆): 5,6 ppm (quint, 2H); 5,15 ppm (t, 2H); 5,0 ppm (d, 4H); 2,9 ppm (d, 8H); 2,1 ppm (m, 4H); 1,87 ppm (m, 6H); 1,6 ppm (m, 4H); 1,1 ppm (m, 6H).

Ejemplo 7

Preparación de una composición catalítica

0,3 g (0,682 mmoles) de etilen-bis-(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circoniodialilo, preparado como se describe en el ejemplo 3 anterior, se disuelven, con agitación magnética en una atmósfera inerte, en 15 cc de pentano anhidro. Se añaden lentamente a la solución 0,39 g (0,682 mmoles) de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno,

preparado como se describe en el ejemplo 8 de la publicación de la patente europea número 1.013.675, mencionada anteriormente. Se observa la formación de un precipitado amarillo, que se aísla por filtración, se lava con 5 ml de pentano y se seca al vacío. La composición catalítica preparada de este modo demuestra que está constituida esencialmente por el compuesto salino deseado correspondiente a la fórmula general: [etilenbis-(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)-circonioalil]⁺ · [1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)-fluorenil]⁻.

Ejemplos 8 a 12

Ensayos de polimerización

Todas las operaciones de preparación para los ensayos de polimerización se efectúan en recipientes sometidos al vacío, interrumpidas por tres lavados con nitrógeno durante por lo menos dos horas y en una atmósfera de nitrógeno; se destiló el disolvente (tolueno) de la reacción en sodio metálico y se conservó en tamices moleculares, todos los demás reactivos se utilizaron como tales. El triisobutil aluminio (TIBAL) de Witco se utiliza tal como se recibe del proveedor.

Ejemplo 8

Polimerización de etileno

500 ml de tolueno y triisobutilaluminio (abreviatura TIBAL; 0,75 mmoles) como impureza de antioxidante se cargan bajo una corriente de nitrógeno en una autoclave de acero de 1 litro, se lavan con una solución de aluminotriisobutilo en tolueno y se secan con calor y al vacío. El autoclave se regula por termostato a 50°C y se cargan bajo una corriente de nitrógeno 10 ml de la solución en tolueno que contiene $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles del complejo (THI)₂Zr(CH₂CHCH₂)₂, preparado según el ejemplo 5 anterior, y $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno (PFF). Después de secar los componentes (i) e (ii), para la formación de la composición catalítica *in situ*, se presuriza el autoclave a 0,79 MPa (8 atm) con etileno y se mantiene la presión constante durante todo el ensayo (30 minutos). Al final, se despresuriza el autoclave y se bloquea la polimerización con metanol. Se recupera el polímero por precipitación en metanol acidificado con ácido clorhídrico (2 l), filtración y secado al vacío a 40°C durante aproximadamente 8 horas. Se obtienen 50 g de polietileno que tiene un Mn = 95.000 y Mw = 200.000, MWD = 2,1.

Ejemplo 9

Copolimerización etileno/propileno

Se cargan 500 ml de tolueno y 0,75 mmoles de TIBAL como impureza de antioxidante bajo una corriente de nitrógeno en un autoclave de acero de 1 litro, se lavan con una solución de triisobutilaluminio en tolueno y se secan con calor y al vacío. El autoclave se regula con termostato a la temperatura deseada y se cargan bajo una corriente de nitrógeno 10 ml de solución de tolueno que contiene $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles del complejo Et(THI)₂Zr(CH₂CHCH₂)₂ y $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles de [B(C₆F₅)₄]⁻ [Ph₃C]⁺ como activador, para obtener una relación molar (i)/(ii) igual a 1. Después de introducir el sistema catalítico que se forma casi inmediatamente *in situ*, se presuriza el autoclave a 0,79 MPa (8 atm) con una mezcla de etileno/propileno (50/50 mol/mol), conservándose la alimentación constante durante toda la prueba. Después de 30 minutos se despresuriza el autoclave y se bloquea la polimerización con metanol. Se recupera el polímero por precipitación en metanol acidificado con ácido clorhídrico (2 l), filtración y secado al vacío a 40°C durante aproximadamente 8 horas. Las condiciones de reacción y caracterización del polímero obtenido se resumen en la tabla (I) siguiente.

Ejemplos 10, 11 y 12

Operando en las mismas condiciones que en el ejemplo 9 anterior, se efectuaron tres ensayos más utilizando diferentes activadores (ii) en lugar de [B(C₆F₅)₄]⁻ [Ph₃C]⁺, como se indica en la tabla (I) a continuación. Los resultados obtenidos y la caracterización del polímero se resumen en la misma tabla (I).

TABLA (I)

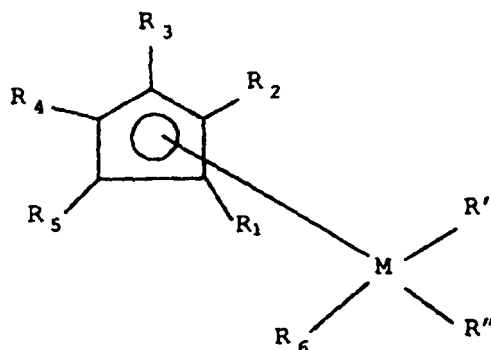
Ensayos de polimerización de etileno/propileno

Ej.	Complejo (i)	Activador (ii)	T (°C)	Tiempo min.	Rendimiento (g)	Actividad kg/gz.h	C ₃ mol %	Mn ×1.000	Mw ×1.000	MWD
9	Et(THI) ₂ ZrAlI ₂	[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ [Ph ₃ C] ⁺	50	60	31	135	45	32	70	2,2
10	Et(THI) ₂ ZrAlI ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	50	60	13	57	43	32,5	65	2
11	Et(THI) ₂ ZrAlI ₂	PFF (*)	50	60	16	70	46	39,5	75	1,9
12	Et(THI) ₂ ZrAlI ₂	MAO (Al/Zr=500)	80	50	66	349	40	25	48	1,9

(*) 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9-(pentafluorofenil)fluoreno

REIVINDICACIONES

1. Complejo de ciclopentadienilo de un metal de transición, que presenta la fórmula (Ia) siguiente:



en la que:

- M es un metal seleccionado de entre titanio, circonio o hafnio, preferentemente titanio y circonio;
- R' representa un radical alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono;
- R'' representa independientemente un radical orgánico o inorgánico, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, de naturaleza aniónica y unido al metal M,
- los grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ representan cada uno independientemente átomos o radicales unidos a un primer grupo de ciclopentadienilo coordinado con el metal M, y se seleccionan de entre hidrógeno o cualquier otro sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;
- R₆ representa cualquier grupo orgánico o inorgánico de naturaleza aniónica, unido al metal M y que comprende de 1 a 20 átomos no metálicos diferentes de hidrógeno y además por lo menos un átomo seleccionado de entre N, P, O o S, o un segundo grupo ciclopentadienilo, unido al metal M;

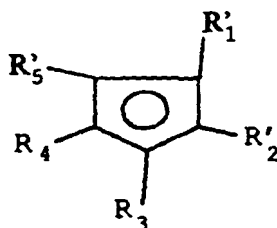
caracterizado porque por lo menos dos, preferentemente por lo menos tres, de dichos grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ se seleccionan independientemente de entre los grupos alquilo o arilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y dicho radical R₁ en la fórmula (I) está sustituido por un enlace covalente con dicho grupo R₆ para formar una estructura en puente que comprende el metal M.

2. Complejo de ciclopentadienilo según la reivindicación 1, en el que dicho radical alilo R' se selecciona de entre alilo, metalilo y perfluoroalilo.

3. Complejo de ciclopentadienilo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho grupo R'' es un grupo alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y es preferentemente igual a R'.

4. Complejo de ciclopentadienilo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que por lo menos dos de dichos radicales R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ en la fórmula (Ia) son grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

5. Complejo de ciclopentadienilo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho grupo R₆ del complejo que tiene la fórmula (Ia) representa un segundo grupo ciclopentadienilo que tiene la fórmula (II) siguiente:



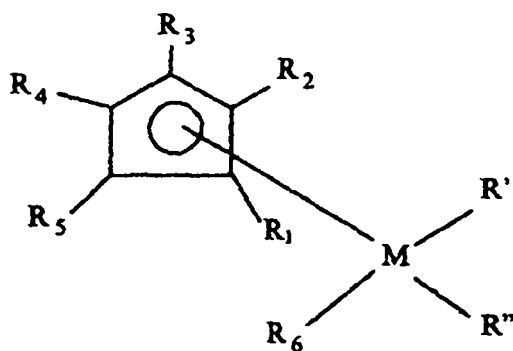
en la que cada uno de los diferentes grupos R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅ se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier radical alquilo, arilo o sililo que tenga de 1 a 20 átomos de carbono, o dos cualesquiera de dichos grupos, adecuadamente cercanos entre si, pueden estar unidos por medio de un enlace covalente para formar una estructura cíclica condensada con dicho segundo anillo ciclopentadienilo.

6. Complejo de ciclopentadienilo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho grupo R_6 del complejo que tiene la fórmula (Ia) es un segundo grupo ciclopentadienilo cuya estructura es igual a la de dicho primer grupo ciclopentadienilo sustituido.

7. Cualquiera de los complejos de ciclopentadienilo siguientes:

- bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio
- cloruro de bis-(tetrametilciclopentadienil)dialilcirconio
- bis-biciclo[5.3.0]decadienilcirconiodialilo.

8. Complejo de ciclopentadienilo de un metal de transición, que presenta la fórmula (Ib) siguiente:



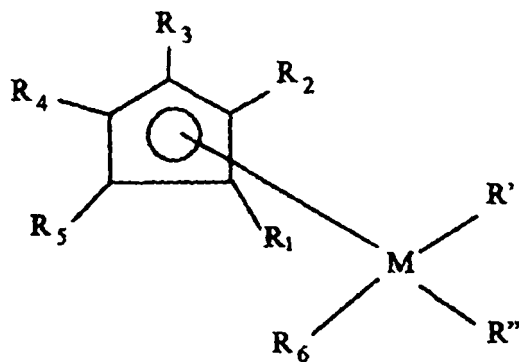
en la que:

- M es un metal seleccionado de entre titanio, circonio o hafnio, preferentemente titanio y circonio;
- R' representa un radical alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono;
- R'' representa independientemente un radical orgánico o inorgánico, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, de naturaleza aniónica y unido al metal M ,
- los grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 representan cada uno independientemente átomos o radicales unidos a un primer grupo ciclopentadienilo coordinado con el metal M , y se seleccionan de entre hidrógeno o cualquier otro sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;
- R_6 representa un segundo grupo ciclopentadienilo, unido al metal M y que comprende de 1 a 20 átomos no metálicos diferentes de hidrógeno;

caracterizado porque dichos primer y segundo grupos ciclopentadienilo son ambos grupos tetrahidroindenilo.

9. Composición catalítica que puede utilizarse en procesos de (co)polimerización de α -olefinas que comprende los dos componentes siguientes en contacto entre sí:

- (i) por lo menos un complejo de ciclopentadienilo de un metal de transición, que presenta la fórmula (I') siguiente:



en la que:

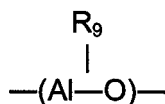
- M es un metal seleccionado de entre titanio, circonio o hafnio, preferentemente titanio y circonio;
- R' representa un radical alilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono;
- R'' representa independientemente un radical orgánico o inorgánico, diferente de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, de naturaleza aniónica y unido al metal M,
- los grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ representan cada uno independientemente átomos o radicales unidos a un primer grupo ciclopentadienilo coordinado con el metal M, y se seleccionan de entre hidrógeno o cualquier otro sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;
- R₆ representa cualquier grupo adecuado orgánico o inorgánico de naturaleza aniónica, unido al metal M y que comprende de 1 a 20 átomos no metálicos diferentes de hidrógeno;

caracterizado porque por lo menos dos, preferentemente por lo menos tres, de dichos grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ se seleccionan independientemente de entre los grupos alquilo o arilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y

- (ii) un activador de ionización constituido por al menos un compuesto orgánico u organometálico capaz de formar una carga positiva en dicho complejo alil-metaloceno mediante la extracción de un anión alilo y la formación de un anión no coordinante que tiene una carga iónica deslocalizada, seleccionándose dichos activadores de ionización de entre compuestos organometálicos oxigenados, compuestos organometálicos iónicos no coordinantes, ácidos de Lewis no coordinantes y compuestos de ciclopentadienilo polifluorados, con la condición de que dicha composición no sea el tetrafenilborato de bis-(η^5 -pentametilciclopentadienil)- η^3 -alilcirconio [(C₅(CH₃)₅)₂Zr(η^3 -C₃CH₅)]⁺[B(C₆H₅)₄]⁻.

10. Composición catalítica según la reivindicación 9, en la que dicho activador (ii) es un compuesto órgano-oxigenado oligomérico o polimérico de aluminio, galio o estaño.

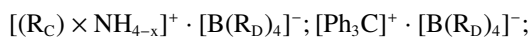
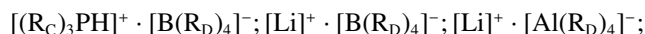
11. Composición catalítica según la reivindicación 10, en la que dicho activador (ii) es un aluminoxano polimérico que comprende en cada molécula de 4 a 70 unidades repetidas que presentan la fórmula (III) siguiente:



en la que R₉ es un grupo alquilo C₁-C₆, preferentemente metilo.

12. Composición catalítica según la reivindicación 9, en la que dicho activador (ii) es un compuesto organometálico iónico de un metal M' seleccionado de entre boro, aluminio o galio, y preferentemente boro, constituido por un catión capaz de reaccionar con el complejo de fórmula (I') extrayendo el grupo alilo de éste para formar uno o más compuestos estables y no reactivos, y un anión orgánico no coordinante que contiene el metal M', cuya carga negativa está deslocalizada en una estructura multicéntrica.

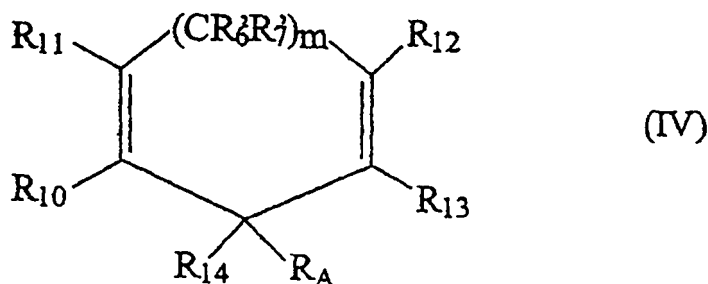
13. Composición catalítica según la reivindicación 12, en la que dicho activador (ii) es un compuesto o una mezcla de compuestos que tienen una de las fórmulas generales siguientes:



en las que el subíndice "x" es un número entero comprendido en el intervalo entre 0 y 3, cada grupo R_C representa independientemente un radical alquilo o arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa independientemente un radical arilo parcialmente o preferentemente, totalmente fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

14. Composición catalítica según la reivindicación 9, en la que dicho activador (ii) es un ácido fuerte de Lewis cuya estructura de tal manera que forme un anión voluminoso y no coordinante, con deslocalización de la carga negativa, mediante extracción de un anión alilo de dicho complejo que tiene la fórmula (I').

15. Composición catalítica según la reivindicación 9, en la que dicho activador (ii) comprende por lo menos un compuesto orgánico fluorado, que tiene la fórmula (IV) siguiente:

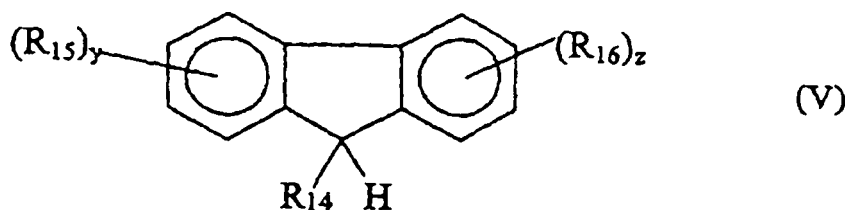


en la que:

- cada grupo R_i (siendo "i" un número entero del 10 al 14), R'_6 y R'_7 es un sustituyente del ciclo di-insaturado seleccionado independientemente de entre hidrógeno, flúor y un grupo hidrocarbilo alifático o aromático, fluorado o no fluorado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con la condición de que por lo menos tres, preferentemente por lo menos cuatro, de los grupos R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R'_6 o R'_7 se seleccionen independientemente de entre el grupo constituido por:
 - flúor, o
 - un grupo alquilo fluorado que tiene la fórmula $-CF(R'_8R'_9)$, en la que cada grupo R'_8 o R'_9 puede tener cualquiera de los significados anteriores de los grupos R_i y por lo menos uno de éstos es flúor o un alquilo fluorado por lo menos en la posición 1, o un arilo Ar_F fluorado tal como se define a continuación, o un grupo vinilo V_F fluorado tal como se define a continuación, o
 - un grupo arilo Ar_F fluorado sustituido en el anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R'_8R'_9)$ tal como se definió anteriormente o un grupo Ar_F diferente o
 - un grupo vinilo V_F fluorado sustituido en por lo menos dos posiciones del doble enlace con grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R'_8R'_9)$ o un grupo Ar_F tal como se definió anteriormente;
- el grupo R_A es hidrógeno, $-OH$, $-SH$, o forma, junto con dicho grupo R_{14} , un carbonil oxígeno, pero es preferentemente hidrógeno; y
- "m" puede tener los valores de 1 ó 0.

16. Composición catalítica según la reivindicación 15, en la que "m", en dicho compuesto orgánico fluorado que tiene la fórmula (IV) es igual a 0.

17. Composición catalítica según la reivindicación 16, en la que dicho compuesto que tiene la fórmula (IV) es un compuesto fluorenil fluorado que tiene la fórmula (V) siguiente:



en la que: R_{14} tiene el mismo significado definido para los compuestos que tienen la fórmula (IV);

- y es un número entero del 1 al 4;
- z es un número entero del 1 al 4;
- los grupos R_{15} y R_{16} son si es necesario, independientemente sustituyentes de cada átomo de hidrógeno del anillo aromático respectivo en una o más de las cuatro posiciones disponibles, y se seleccionan de entre flúor o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático, fluorado o no fluorado que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, opcionalmente unido a un grupo hidrocarbilo R_{15} diferente, respectivamente, R_{16} para formar un

ciclo adicional, con la condición de que por lo menos 3, preferentemente por lo menos 4, de dichos grupos R_4 , R_{15} y R_{16} , se seleccionen independientemente de entre el grupo constituido por:

- flúor, o
- un grupo alquilo fluorado que tiene la fórmula $-CF(R'_8R'_9)$, en la que cada grupo R'_8 o R'_9 puede tener cualquiera de los significados anteriores de los grupos R_i y por lo menos uno de éstos es flúor o un alquilo fluorado por lo menos en la posición 1, o un arilo Ar_F fluorado tal como se define a continuación, o un grupo vinilo V_F fluorado tal como se define a continuación, o
- un grupo arilo fluorado Ar_F sustituido en el anillo aromático con por lo menos dos grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R'_8R'_9)$ tal como se definió anteriormente o un grupo Ar_F o un grupo Ar_F diferente, o
- un grupo vinilo fluorado V_F sustituido en por lo menos dos posiciones del doble enlace con grupos seleccionados de entre flúor, un grupo $-CF(R'_8R'_9)$ o un grupo Ar_F tal como se definió anteriormente.

18. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 anteriores, en la que dicho compuesto orgánico fluorado que tiene la fórmula (IV) o la fórmula (V) en dicho activador (ii), se añade a la composición catalítica en una relación molar en el intervalo comprendido entre 1 y 10, con respecto a los moles del complejo alil-metaloceno que tiene fórmula (I').

19. Procedimiento para la (co)polimerización de por lo menos una α -olefina, ya sea en continuo o en discontinuo, en una o más etapas en reactores adecuados, a baja (0,1 a 1,0 MPa), media (1,0 a 10 MPa) o alta (10 a 150 MPa) presión, a temperaturas en el intervalo comprendido entre 20°C y 240°C, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, **caracterizado** porque dicha una o más olefinas se (co)polimerizan, en una de las condiciones anteriores, en presencia de una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18 anteriores.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que dicha por lo menos una α -olefina es etileno.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que el etileno se (co)polimeriza con por lo menos una segunda α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que, además de dicha segunda α -olefina, un dieno alifático o alicíclico no conjugado, que tiene de 5 a 20 átomos de carbono se copolimeriza con etileno.

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22 anteriores, **caracterizado** porque se realiza en solución o suspensión en un medio líquido inerte constituido por un hidrocarburo alifático o cicloalifático que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos.

24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23 anteriores, en el que dicha composición catalítica se prepara por separado y se pone posteriormente en contacto con por lo menos dicha α -olefina.

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24 anteriores, en el que dicha composición catalítica se prepara poniendo en contacto dichos componentes (i) y (ii) entre si, directamente en el ambiente de polimerización.

26. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18 anteriores, en el que dicho componente (i) es un complejo ciclopentadienilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.