



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 629**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02777054 .4**
96 Fecha de presentación : **10.09.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1430088**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2004**

54 Título: **Método para la polimerización de olefinas.**

30 Prioridad: **14.09.2001 DE 101 45 454**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

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

72 Inventor/es: **Mihan, Sharam;**
Dorer, Birgit;
Enders, Markus y
Fernandez, Pablo

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

ES 2 312 629 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

Método para la polimerización de olefinas.

5 La presente invención se relaciona con un proceso para la polimerización de olefinas utilizando un complejo metálico del grupo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 de la Tabla Periódica que comprende al menos un grupo $C=NR^1$, $C=PR^1$, $C=O$, $C=S$ o un sistema de anillo heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S, y los polímeros que se obtienen de esta manera.

10 La invención además se relaciona con el uso del proceso para controlar la amplitud de la distribución de la masa molar.

15 Los compuestos metálicos de organotransición, tales como complejos metalloceno son de gran interés como catalizadores para la polimerización de olefinas, debido a que hacen posible sintetizar las poliolefinas que no se obtienen utilizando los convencionales catalizadores Ziegler-Natta. Por ejemplo, tales catalizadores de sitio único conducen a los polímeros que tienen una distribución estrecha de la masa molar y una incorporación uniforme de los comonomero(s). Con la excepción de los compuestos bis(ciclopentadienil), también se hace uso de los catalizadores "geometría restringida". Estos son en su mayor parte complejos de titanio en el estado de oxidación 4 que tienen solo un sistema ciclopentadienil, que se une vía un puente a una amida aniónica, la cual está de igual manera unida al centro de titanio.

20 Sin embargo, la estrecha distribución de la masa molar también puede resultar en problemas durante el proceso. Para evitar esto, se han desarrollado sistemas de catalizadores que tienen dos componentes catalizadores activos. Esto hace posible lograr el ensanchamiento de la distribución del peso molecular a través de los productos bimodales. Sistemas de catalizadores conocidos de este tipo son, por ejemplo, las combinaciones de dos metallocenos, un metalloceno y un catalizador Ziegler o un metalloceno y un catalizador de cromo. Estos dos componentes catalizadores usualmente se aplican junto con un soporte material. La relación de los dos catalizadores uno con otro es por consiguiente fija. Esto significa que diferentes sistemas de catalizadores que tienen diferentes relaciones de catalizadores se tienen que preparar en cada caso para diferentes productos. Otra desventaja de estos sistemas es que uno de los dos catalizadores generalmente es más sensible a pequeñas cantidades de pociones del catalizador y solo uno de los catalizadores por consiguiente se contamina en la presencia de impurezas. Esto conduce a un cambio en las proporciones relativas del polímero formado por los catalizadores respectivos y no se puede corregir.

35 Actualmente hemos hallado un proceso que emplea solo un sistema catalizador que se puede transformar en un segundo sistema catalizador mediante la adición de otro reactivo.

La presente invención en conformidad proporciona un proceso para la polimerización de olefinas en la presencia de un sistema catalizador que comprende

40 A) un complejo metálico del grupo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 de la Tabla Periódica que comprende al menos un grupo $C=E$ o un sistema de anillo heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S, dónde

45 E es NR^1 , PR^1 , O o S,

R^1 es un alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, SiR^2_3 , dónde el radical orgánico R^1 también puede ser sustituido por halógenos, y

50 R^2 son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y dos radicales R^2 también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros,

55 B) opcionalmente un soporte orgánico o inorgánico,

C) opcionalmente uno o más compuestos que forman cationes y

D) opcionalmente uno o más compuestos metálicos del grupo 13 de la Tabla Periódica,

60 en donde el sistema catalizador, se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula F-I



65 dónde

M^1 es Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o Zn,

ES 2 312 629 T3

R^3 es un alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo,

R^4 es un hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo o alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo,

rA es 1 o 2

y

sA es 0 o 1, dónde la suma rA+sA corresponde a la valencia de M^1 .

La invención además proporciona, el uso del proceso de la presente invención para controlar la amplitud de la distribución de la masa molar y/o la distribución de la composición del contenido del comonomero y proporciona los polímeros que se pueden obtener por el proceso.

El complejo metálico A) comprende al menos un grupo $C=E$ o un sistema de anillo heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S. $C=E$ puede ser, por ejemplo, un grupo imino, ceto, éster, tio o tioéster, y es preferiblemente un grupo imino.

Ejemplos de posibles sustituyentes carbo-orgánicos R^1 son: alquilo C_1-C_{20} que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-decil o n-dodecil, cicloalquilo de 5- a 7-miembros que puede a su vez llevar un grupo arilo C_6-C_{10} como sustituyente, por ejemplo, ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclohexil, cicloheptil, ciclooctil, ciclononil o ciclododecil, alqueno C_2-C_{20} que puede ser lineal, cíclico o ramificado y tener un doble enlace interno o terminal, por ejemplo, vinilo, 1-alil, 2-alil, 3-alil, butenil, pentenil, hexenil, ciclopentenil, ciclohexenil, ciclooctenil o ciclooctadienil, arilo C_6-C_{20} que puede llevar además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenil, naftil, bifenil, antranil, o-, m-, p-metilfenil, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenil, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenil, o arilalquil que puede llevar otros grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, benzil, o-, m-, p-metilbenzil, 1- o 2-etilfenil, dónde el radical orgánico R^1 también puede ser sustituido por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Los radicales R^2 en los sustituyentes de organosilicio SiR^{23} pueden ser los mismos radicales como se describen con más detalle anteriormente para R^1 , dónde dos R^2 también se pueden unir para formar un anillo de 5- o 6-miembros, por ejemplo, trimetilsilil, trietilsilil, butildimetilsilil, tributilsilil, trialilsilil, trifenilsilil o dimetilfenilsilil. Los radicales R^1 preferidos son metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, vinilo, alil, benzil, fenil, orto-dialquil- u orto-dicloro-sustituido fenilos, trialquil- o tricloro-sustituido fenilos, naftil, bifenil y antranil. Los posibles sustituyentes de organosilicio son, en particular, grupos trialquilsilil que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular grupos trimetilsilil.

En los grupos imino preferidos, el radical R^1 es un radical alquilo C_1-C_{20} que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilimino, etilimino, n-propilimino, isopropilimino, n-butilimino, isobutilimino, ter-butilimino, n-pentilimino, n-hexilimino, n-heptilimino, n-octilimino, n-nonilimino, n-decilimino o n-dodecilimino, un radical cicloalquilo de 5- 7-miembros que puede a su vez llevar un grupo arilo C_6-C_{10} como sustituyente, por ejemplo, ciclopropilimino, ciclo-butilimino, ciclopentilimino, ciclohexilimino, cicloheptilimino, ciclooctilimino, ciclononilimino o ciclododecilimino, un radical arilo C_6-C_{20} que puede tener de otros grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenilimino, naftilimino, bifenilimino, antranilimino, o-, m-, p-metilfenilimino, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilimino, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilimino, o un radical arilalquilo que puede tener de otros grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, benzilimino, o-, m-, p-metilbenzilimino, 1- o 2-etilfenilimino, dónde el radical orgánico R^1 también puede ser sustituido por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. En grupos imino particularmente preferidos, el radical R^1 es un radical arilo C_6-C_{20} .

El complejo metálico A) también puede llevar un sistema de anillo heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S. El sistema de anillo heteroaromático se puede unir individualmente, formar un sustituyente o ser fundido en otro sistema de ligando. Como heteroaromáticos que se unen individualmente o funden en otro sistema de ligando, se da preferencia a los heteroaromáticos que tienen un tamaño de anillo de 5 o 6 átomos de anillo. Ejemplos de heterociclos de anillo de 5-miembros que puede contener de uno a cuatro átomos de nitrógeno y/o un átomo de azufre o oxígeno como miembros del anillo, además a los átomos de carbono son furano, tiofeno, pirrol, isoxazol, 3-isotiazol, pirazol, oxazol, tiazol, imidazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,5-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol y 1,2,4-triazol. Ejemplos de grupos heteroarilo de 6 miembros que pueden contener de uno a cuatro átomos de nitrógeno y/o un átomo de fósforo son piridina, fosfabenceno, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina y 1,2,3-triazina. Los heterociclos de anillo de 5-miembros y de anillo de 6-miembros también se pueden sustituir por un alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-10 átomos de carbono en la parte arilo, trialquilsilil o halógenos tales como flúor, cloro o bromo o ser fundidos con uno o más aromáticos o heteroaromáticos. Ejemplos de grupos heteroarilo benzo-fundido de 5-miembros son el indol, indazol, benzofurano, benzotiofeno, benzotiazol, benzoxazol y benzimidazol. Ejemplos de grupos heteroarilo de 6 miembros benzo-fundidos son cromano, benzopirano, quinolina, isoquinolina, cinolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, 1,10-fenantrolina y quinolizina. La nomenclatura y numeración de los heterociclos se han tomado de

ES 2 312 629 T3

Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1st edition, VEB, Weinheim 1979. Los heterociclos preferiblemente son fundidos con el esqueleto básico ciclopentadienil vía un doble enlace C=C del heterociclo. Los heterociclos que tienen un heteroátomo preferiblemente son 2,3- o b-fundidos.

5 Los heteroaromáticos que pueden formar un sustituyente incluyen, por ejemplo, grupos heteroarilo de anillo de 5-
miembros que pueden contener de uno a cuatro átomos de nitrógeno o de uno a tres átomos de nitrógeno y/o un átomo
de azufre u oxígeno como miembros del anillo además de los átomos de carbono, por ejemplo, 2-furil, 2-tienil, 2-pirro-
lil, 3-isoxazolil, 5-isoxazolil, 3-isotiazolil, 5-isotiazolil, 1-pirazolil, 3-pirazolil, 5-pirazolil, 2-oxazolil, 4-oxazolil, 5-
oxazolil, 2-tiazolil, 4-tiazolil, 5-tiazolil, 2-imidazolil, 4-imidazolil, 5-imidazolil, 1,2,4-oxadiazol-3-il, 1,2,4-oxadiazol-
10 5-il, 1,3,4-oxadiazol-2-il o 1,2,4-triazol-3-il. Ejemplos de grupos heteroarilo de 6 miembros que pueden contener de
uno a cuatro átomos de nitrógeno y/o un átomo de fósforo son 2-piridinil, 2-fosfabenzolil, 3-piridazinil, 2-pirimidinil,
4-pirimidinil, 2-pirazinil, 1,3,5-triazin-2-il y 1,2,4-triazin-3-il, 1,2,4-triazin-5-il o 1,2,4-triazin-6-il. Los grupos hete-
roarilo de anillo de 5-miembros y de anillo de 6-miembros también pueden ser sustituidos por un alquilo C₁-C₁₀, arilo
C₆-C₁₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-10 átomos de carbono en la parte arilo,
15 trialkilsilil o halógenos tales como flúor, cloro o bromo o ser fundidos con uno o más aromáticos o heteroaromáticos.
Ejemplos de grupos heteroarilo benzo-fundido 5-miembros son el 2-indolil, 7-indolil, 2-coumaronil, 7-coumaronil, 2-
tianaftenil, 7-tianaftenil, 3-indazolil, 7-indazolil, 2-benzimidazolil y 7-benzimidazolil. Ejemplos de grupos heteroarilo
benzo-fundido de 6 miembros son el 2-quinolil, 8-quinolil, 3-cinnolil, 8-cinnolil, 1-ftalazil, 2-quinazolil, 4-quinazolil,
8-quinazolil, 5-quinoxalil, 4-acridil, 1-fenantridil y 1-fenazil. Entre estos sistemas heteroaromáticos, se da preferencia
20 particular al 2-piridil y 8-quinolil sustituido y no-sustituido.

Se da preferencia a los complejos metálicos A) en los cuales E o al menos un átomo del grupo que consiste de N,
P, O y S en el sistema de anillo heteroaromático se une directamente al metal en el complejo metálico.

25 Además, otros ligandos se pueden unir al átomo metálico en el complejo metálico. El número de otros ligandos
depende, por ejemplo, del estado de oxidación del átomo metálico. Otros ligandos apropiados son ligandos monoanió-
nicos y dianiónicos tales como aquellos descritos por X. También es posible por las bases de Lewis tales como aminas,
éteres, cetonas, aldehidos, ésteres, sulfuros o fosfinas que se unen al centro metálico.

30 El grupo C=E o el sistema de anillo heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N,
P, O y S preferiblemente se une al sistema ciclopentadienil.

Los complejos metálicos apropiados son, por ejemplo, metalocenos que tienen al menos un ligando que se for-
ma por un ciclopentadienil o heterociclopentadienil junto con un heteroaromático fundido, con los heteroaromáticos
35 preferiblemente que contienen nitrógeno y/o azufre. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en WO 98/22486. Es-
tos son, en particular, dimetilsilanedil(2-metil-4-fenilindenil) (2,5-dimetil-N-fenil-4-azapentaleno)zirconio dicloruro,
dimetilsilanodilbis(2-metil-4-fenil-4-hidroazulenil)zirconio dicloruro o dimetilsilanodilbis(2-etil-4-fenil-4-hidroazu-
lenil)zirconio dicloruro.

40 Se da preferencia al uso de complejos metálicos A) de la fórmula (Cp) (-Zm-A)MX_k, dónde las variables tienen
los siguientes significados:

Cp es un sistema ciclopentadienil,

45 Z es un enlace divalente entre A y Cp,

A es C=NR⁵ o un sistema de anillo heteroaromático no sustituido, sustituido o fundido,

M es un metal del grupo 3, 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica,

50 X son cada uno, independientemente uno del otro, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo
C₂-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1-10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en
la parte arilo, NR⁶R⁷, OR⁶, SR⁶, SO₃R⁶, OC(O)R⁶, BF₄⁻, PF₆⁻ o un anión no-coordinado voluminoso,

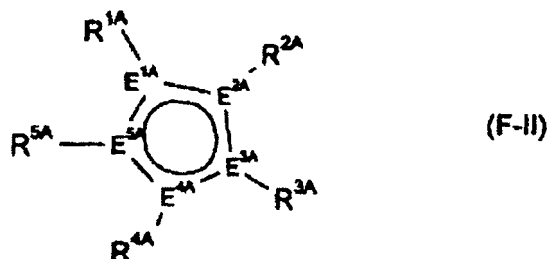
55 R⁵-R⁷ son cada uno, independientemente uno del otro, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo
que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, SiR⁸₃, dónde los
radicales orgánicos R⁵-R⁷ también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales R⁵-R⁷ también se pueden unir
para formar un anillo de cinco- o seis-miembros,

60 R⁸ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀,
alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y dos
radicales R⁸ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros,

k es 1, 2 o 3 y

65 m es 1, o también puede ser 0 cuando A es un sistema de anillo heteroaromático.

Cp es un sistema ciclopentadienil o un sistema ciclopentadienil que tiene al menos un heterociclo. En lo siguiente, ciclopentadienil se refiere a un sistema de anillo C5 que tienen 6 .pi. electrones, donde uno de los átomos de carbono también puede ser reemplazado por nitrógeno o fósforo, preferiblemente fósforo. Se da preferencia al uso de sistemas de anillo C5 sin reemplazar por un heteroátomo. Un heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que



dónde las variables tienen los siguientes significados:

E^{1A} - E^{5A} son cada uno carbono o como máximo uno E^{1A} a E^{5A} es fósforo o nitrógeno,

R^{1A} - R^{5A} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , alqueno C_2 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, $SiR^{6A}3$, donde 1 radical orgánico R^{1A} - R^{5A} es -Z-A o A y los radicales orgánicos R^{1A} - R^{5A} también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales vecinales R^{1A} - R^{5A} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros, y/o dos radicales vecinales R^{1A} - R^{5A} se unen para formar un heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S, y

R^{6A} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , alqueno C_2 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo y dos radicales geminales R^{6A} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros.

En los sistemas ciclopentadienil preferidos Cp, todos E^{1A} a E^{5A} son carbonos.

Dos radicales vecinales R^{1A} - R^{5A} también pueden formar un heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre, particularmente se prefiere nitrógeno y/o azufre. Se da preferencia a los heteroaromáticos que tienen un tamaño de anillo de 5 o 6 átomos de anillo. Ejemplos de heteroaromáticos anillo de 5-miembros, que pueden contener de uno a cuatro átomos de nitrógeno y/o un átomo de azufre u oxígeno como miembros del anillo además de los átomos de carbono, son furano, tiofeno, pirrol, isoxazol, 3-isotiazol, pirazol, oxazol, tiazol, imidazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,5-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol y 1,2,4-triazol. Ejemplos de grupos heteroarilo de 6 miembros, que pueden contener de uno a cuatro átomos de nitrógeno y/o un átomo de fósforo, son piridina, fosfabenceno, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina y 1,2,3-triazina. Los heteroaromáticos de anillo de 5-miembros y anillo de 6-miembros también pueden ser sustituidos por un alquilo C_1 - C_{10} , arilo C_6 - C_{10} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-10 átomos de carbono en la parte arilo, trialquilsilil o halógenos tales como flúor, cloro o bromo o ser fundidos con uno o más aromáticos o heteroaromáticos. Ejemplos de grupos heteroarilo benzo-fundido de 5-miembros son el indol, indazol, benzofurano, benzotiofeno, benzotiazol, benzoxazol y benzimidazol. Ejemplos de grupos heteroarilo benzo-fundido de 6 miembros son cromano, benzopirran, quinolina, isoquinolina, cinnolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, 1,10-fenantrolina y quinolizina. La nomenclatura y numeración de los heteroaromáticos se han tomado de Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1st edition, VEB, Weinheim 1979. Los heteroaromáticos se funden al esqueleto básico del ciclopentadienil vía un doble enlace C-C del heterociclo. Los heterociclos que contienen un heteroátomo preferiblemente son 2,3- o b-fundido.

Ejemplos de sistemas ciclopentadienil Cp que contienen un heteroaromático fundido son tiapentaleno, 2-metiltiapentaleno, 2-etiltiapentaleno, 2-isopropiltiapentaleno, 2-n-butiltiapentaleno, 2-ter-butiltiapentaleno, 2-trimetilsililtiapentaleno, 2-feniltiapentaleno, 2-naftiltiapentaleno, 3-metiltiopentaleno, 4-fenil-2,6-dimetil-1-tiopentaleno, 4-fenil-2,6-di-2,5-dimetil-1-tiopentaleno, 4-fenil-2,6-diisopropil-1-tiopentaleno, 4-fenil-2,6-di-n-butyl-1-tiopentaleno, 4-fenil-2,6-di-trimetilsilil-1-tiopentaleno, azapentaleno, 2-metilazapentaleno, 2-etilazapentaleno, 2-isopropilazapentaleno, 2-n-butylazapentaleno, 2-trimetilsililazapentaleno, 2-fenilazapentaleno, 2-naftilazapentaleno, 1-fenil-2,5-dimetil-1-aza-pentaleno, 1-fenil-2,5-di-2,5-dimetil-1-azapentaleno, 1-fenil-2,5-di-n-butyl-1-azapentaleno, 1-fenil-2,5-di-ter-butyl-1-azapentaleno, 1-fenil-2,5-di-trimetilsilil-1-azapentaleno, 1-ter-butyl-2,5-dimetil-1-azapentaleno, oxa-pentaleno, fosfapentaleno, 1-fenil-2,5-dimetil-1-p-hosphapentaleno, 1-fenil-2,5-di-2,5-dimetil-1-fosfapentaleno, 1-fenil-2,5-di-n-butyl-1-fosfapentaleno, 1-fenil-2,5-di-ter-butyl-1-fosfapentaleno, 1-fenil-2,5-di-trimetilsilil-1-fosfapentaleno, 1-metil-2,5-dimetil-1-fosfapentaleno, 1-ter-butyl-2,5-dimetil-1-fosfapentaleno, 7-ciclopenta[1,2]tiofeno[3,4]ciclopentadienos o 7-ciclopenta[1,2]pirrol[3,4]ciclopentadienos.

En otros sistemas ciclopentadienil preferidos Cp, cuatro de los radicales R^{1A} - R^{5A} , i.e. dos pares de radicales vecinales, forman dos heteroaromáticos. Los sistemas heteroaromáticos son como se describen con más detalle anteriormente. Ejemplos de sistemas ciclopentadienil Cp que contienen dos heterociclos fundidos son el 7-ciclopentaditiofeno, 7-ciclopentadipirrol o 7-ciclopentadifosfol.

La síntesis de dichos sistemas ciclopentadienil Cp se describe, por ejemplo, en la mencionada anteriormente WO 98/22486. En "metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation", Springer Verlag 1999, Ewen *et al.* describe, on pages 150 ff., further syntheses of cyclopentadienyl systems Cp.

La variación de los sustituyentes R^{1A} - R^{5A} de igual manera permite, que se afecte el comportamiento de polimerización de los complejos metálicos. El número y tipo de sustituyentes permite que se afecte el acceso de las olefinas a ser polimerizadas al átomo metálico M. De esta manera, la actividad y selectividad del catalizador con respecto a diversos monómeros, en particular monómeros voluminosos, se puede modificar. Dado que los sustituyentes también pueden influir en la velocidad de terminación de las reacciones del crecimiento de la cadena del polímero, también permiten que el peso molecular de los polímeros formados se altere. La estructura química de los sustituyentes R^{1A} a R^{5A} por consiguiente se pueden variar dentro de un rango amplio con el fin de lograr los resultados deseados y obtener un sistema catalizador hecho a la medida, donde 1 radical orgánico R^{1A} - R^{5A} es -Z-A o A. Ejemplos de posibles sustituyentes carbo-orgánicos R^{1A} - R^{5A} son: alquilo C_1 - C_{20} que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, ter-butil, n-benzil, n-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-decil o n-dodecil, cicloalquilo de 5- a 7-miembros que puede a su vez llevar un grupo arilo C_6 - C_{10} como sustituyente, por ejemplo, ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclohexil, cicloheptil, ciclooctil, ciclónonil o ciclododecil, alqueno C_2 - C_{20} que puede ser lineal, cíclico o ramificado y puede tener un doble enlace interno o terminal, por ejemplo, vinilo, 1-alil, 2-alil, 3-alil, butenil, pentenil, hexenil, ciclopentenil, ciclohexenil, ciclooctenil o ciclooctadienil, arilo C_6 - C_{20} que puede llevar otros grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenil, naftil, bifenil, antranil, o-, m-, p-metilfenil, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenil, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenil, o aralquil que puede llevar otros grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, benzil, o-, m-, p-metilbenzil, 1- o 2-etilfenil, donde dos R^{1A} a R^{5A} también se pueden unir para formar un anillo de 5- o 6-miembros y los radicales orgánicos R^{1A} - R^{5A} también pueden ser sustituidos por halógenos, por ejemplo, flúor, cloro o bromo. Los sustituyentes organosilicio posible $SiR^{6A}3$ pueden ser radicales R^{6A} que son los mismos como aquellos descritos anteriormente para R^{1A} - R^{5A} , donde dos R^{6A} también se pueden unir para formar un anillo de 5- o 6-miembros, por ejemplo, trimetilsilil, trietilsilil, butildimetilsilil, tributilsilil, trialilsilil, trifenilsilil o dimetilsilil. Los radicales preferidos R^{1A} - R^{5A} son hidrógeno, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, vinilo, alil, benzil, fenil, orto-dialquil- o orto-dicloro-sustituido fenilos, trialquil- o tricloro-sustituido fenilos, naftil, bifenil y antranil. Los sustituyentes organosilicio particularmente útiles son los grupos trialquilsilil que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular grupos trimetilsilil. También se da preferencia a los compuestos en los cuales dos radicales vecinales R^{1A} - R^{5A} forman un sistema de anillo fundido, i.e. junto con el esqueleto E1A-E5A, preferiblemente el esqueleto C5-ciclopentadienil, forma, por ejemplo, un sistema no-sustituido o sustituido indenil, benzindenil o tetrahidroindenil.

Como en el caso de los metalocenos, los complejos metálicos pueden ser quirales. De esta manera, uno de los sustituyentes R^{1A} - R^{5A} del esqueleto básico del ciclopentadienil puede tener uno o más centros quirales, o el sistema ciclopentadienil Cp puede por sí mismo ser enantiotópico de tal manera que la quiralidad se induce solo cuando se une al metal de transición M (para los formalismos empleados para la quiralidad de los compuestos ciclopentadienil, ver R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994).

M es un metal del grupo 3, 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica, por ejemplo escandio, itrio, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, molibdeno, tantalio, cromo o tungsteno. Se da preferencia muy particular a que M sea titanio o cromo. Los complejos metálicos, en particular los complejos de cromo, se pueden obtener de una manera simple por reacción de las sales metálicas correspondientes, por ejemplo, cloruros de metales, con el anión ligando (por ejemplo, utilizando un procedimiento análogo a los ejemplos en DE 197 10615).

Los ligandos X se determinan, por ejemplo, por la elección de los correspondientes compuestos metálicos iniciales utilizados para la síntesis de los complejos metálicos, pero también se pueden cambiar posteriormente. Los ligandos posibles X son, en particular, los halógenos flúor, cloro, bromo o yodo, en particular cloro. Los radicales alquilo tales como metil, etil, propil, butil, vinilo, alil, fenil y benzil también son ventajosos ligandos X. Otros ligandos X que se pueden mencionar a manera de ejemplo y no constituyen una lista minuciosa, son trifluoroacetato, BF_4^- , PF_6^- y también aniones débilmente coordinados o no-coordinados (ver también., por ejemplo, S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942), por ejemplo $B(C_6F_5)_4^-$.

Las amidas, alcoxidos y sulfonatos son ligandos X particularmente útiles. Variando los radicales R^6 y R^7 permiten, por ejemplo, ajuste fino que se hace a las propiedades físicas tales como solubilidad. Ejemplos de posibles sustituyentes carbo-orgánicos R^6 - R^7 son los siguientes: alquilo C_1 - C_{20} que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-decil o n-dodecil, cicloalquilo de 5- a 7-miembros que puede a su vez llevar un grupo arilo C_6 - C_{10} como sustituyente, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano o ciclododecano, alqueno C_2 - C_{20} que puede ser lineal, cíclico o ramificado y tener un doble enlace interno o terminal, por ejemplo, vinilo, 1-alil, 2-alil, 3-alil, butenil, pentenil, hexenil, ciclopentenil, ciclohexenil, ciclooctenil o ciclooctadienil, arilo C_6 - C_{20} que puede llevar otros grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenil, naftil, bifenil, antranil, o-, m-, p-metilfenil, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenil, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenil, o arilalquil que puede llevar otros grupos

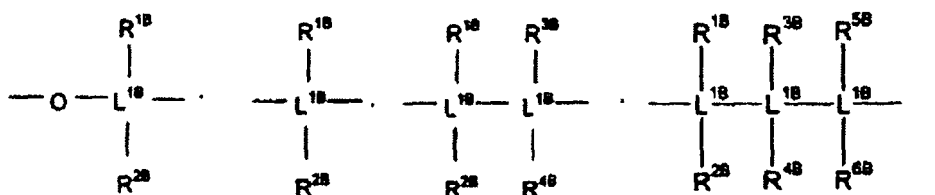
alquilo como sustituyentes, por ejemplo, benzil, o-, m-, p-metilbenzil, 1- o 2-etilfenil, dónde R^6 también se pueden unir a R^7 para formar un anillo de 5- o 6-miembros y los radicales orgánicos R^6 - R^7 también puede ser sustituidos por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Los posibles radicales R^8 en un sustituyente de organosilicio SiR^8_3 pueden ser los mismos radicales que se describen con más detalle anteriormente para R^6 - R^7 , dónde dos R^8 también se pueden unir para formar un anillo de 5- o 6-miembros, por ejemplo, trimetilsilil, trietilsilil, butildimetilsilil, tributilsilil, trialilsilil, trifenilsilil o dimetilfenilsilil. Se da preferencia al uso de un alquilo C_1 - C_{10} tal como metil, etil, n-propil, n-butil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, y también vinilo, alil, benzil y fenil, como los radicales R^6 y R^7 . Se da preferencia muy particular al uso de alguno de los ligandos X sustituidos, dado que se pueden obtener a partir de materias primas baratas y fácilmente disponibles. De esta manera, una modalidad preferida particularmente se obtiene cuando X es dimetilamida, metoxida, etoxido, isopropoxido, fenoxido, naftoxido, triflato o p-toluenosulfonato.

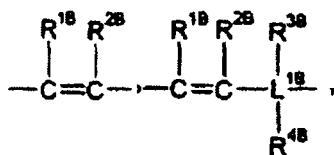
El número k de los ligandos X depende del estado de oxidación del metal de transición M. El número k por consiguiente no se puede dar como una figura aplicable generalmente. Los estados de oxidación de los metales de transición M en complejos activos catalíticamente en su mayor parte se conocen por aquellos de habilidad en el oficio. Cromo, molibdeno y tungsteno están presentes muy probablemente en el estado de oxidación +3. Sin embargo, también es posible utilizar complejos cuyo estado de oxidación no corresponde a aquel del catalizador activo. Tales complejos luego en conformidad se pueden reducir u oxidar por medio de activadores apropiados. Se da preferencia al uso de complejos de cromo en el estado de oxidación +3 y a los complejos de titanio en el estado de oxidación 3 o 4.

A puede ser un grupo imino $C=NR^5$ o un sistema de anillo heteroaromático no sustituido, sustituido o fundido. En los grupos imino preferidos, el radical R^5 es un radical alquilo C_1 - C_{20} que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilimino, etilimino, n-propilimino, isopropilimino, n-butylimino, isobutylimino, ter-butylimino, n-pentylimino, n-hexylimino, n-heptylimino, n-octylimino, n-nonylimino, n-decylimino o n-dodecylimino, un radical cicloalquilo de 5-7-miembros que puede a su vez llevar un grupo arilo C_6 - C_{10} como sustituyente, por ejemplo, ciclopropilimino, ciclobutylimino, ciclopentylimino, ciclohexylimino, cicloheptylimino, ciclooctylimino, ciclonoilimino o ciclododecylimino, un radical arilo C_6 - C_{20} que puede tener de otros grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenilimino, naftilimino, bifenilimino, antranilimino, o-, m-, p-metilfenilimino, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilimino, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilimino, o un radical arilalquilo que puede tener de otros grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, benzilimino, o-, m-, p-metilbenzilimino, 1- o 2-etilfenilimino, dónde el radical orgánico R^5 también puede ser sustituido por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. En los grupos imino preferidos particularmente, el radical R^5 es un radical arilo C_6 - C_{20} .

A es preferiblemente un sistema de anillo heteroaromático no sustituido, sustituido o fundido que puede contener heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo además de los miembros del anillo de carbono. Ejemplos de grupos heteroarilo de anillo de 5-miembros, que contienen de uno a cuatro átomos de nitrógeno o de uno a tres átomos de nitrógeno y/o un átomo de azufre u oxígeno como miembros del anillo además de los átomos de carbono son el 2-furil, 2-tienil, 2-pirrolil, 3-isoxazolil, 5-isoxazolil, 3-isotiazolil, 5-isotiazolil, 1-pirazolil, 3-pirazolil, 5-pirazolil, 2-oxazolil, 4-oxazolil, 5-oxazolil, 2-tiazolil, 4-tiazolil, 5-tiazolil, 2-imidazolil, 4-imidazolil, 5-imidazolil, 1,2,4-oxadiazol-3-il, 1,2,4-oxadiazol-5-il, 1,3,4-oxadiazol-2-il o 1,2,4-triazol-3-il. Ejemplos de grupos heteroarilo de 6 miembros que pueden contener de 1 a 4 átomos de nitrógeno y/o un átomo de fósforo son el 2-piridinil, 2-fosfabenzolil, 3-piridazinil, 2-pirimidinil, 4-pirimidinil, 2-pirazinil, 1,3,5-triazin-2-il y 1,2,4-triazin-3-il, 1,2,4-triazin-5-il o 1,2,4-triazin-6-il. Los grupos heteroarilo de anillo de 5- y 6-miembros también pueden ser sustituidos por un alquilo C_1 - C_{10} , arilo C_6 - C_{10} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-10 átomos de carbono en la parte arilo, trialquilsilil o halógenos tales como flúor, cloro, bromo o ser fundido con uno o más aromáticos o heteroaromáticos. Ejemplos de grupos heteroarilo benzo-fundido de 5-miembros son el 2-indolil, 7-indolil, 2-coumaronil, 7-coumaronil, 2-tianafetil, 7-tianafetil, 3-indazolil, 7-indazolil, 2-benzimidazolil y 7-benzimidazolil. Ejemplos de grupos heteroarilo benzo-fundido de 6 miembros son el 2-quinolil, 8-quinolil, 3-cinnolil, 8-cinnolil, 1-ftalazilil, 2-quinazolil, 4-quinazolil, 8-quinazolil, 5-quinoxalil, 4-acridil, 1-fenantridil y 1-fenazil. Entre estos sistemas heteroaromáticos, se da preferencia particular al 2-piridil y 8-quinolil sustituido y no-sustituido.

El puente Z entre el sistema ciclopentadienil Cp y el grupo funcional A es un diradical orgánico que comprende unidades de carbono y/o silicio y que tiene una longitud de cadena de 1 a 5. Z puede estar unido al esqueleto básico del ciclopentadienil o al heterociclo. Z preferiblemente se une al esqueleto ciclopentadienil. El cambio de la longitud del enlace entre el sistema ciclopentadienil y el heteroátomo donante A permite que se afecte, la actividad del catalizador. Los Z preferidos son 2





$=\text{BR}^{1\text{B}}, =\text{BNR}^{1\text{B}}\text{R}^{2\text{B}}, =\text{AlR}^{1\text{B}}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, =\text{SO}, =\text{SO}_2, =\text{NR}^{1\text{B}}, =\text{CO}, =\text{PR}^{1\text{B}} \text{ o } =\text{P}(\text{O})\text{R}^{1\text{B}},$

dónde

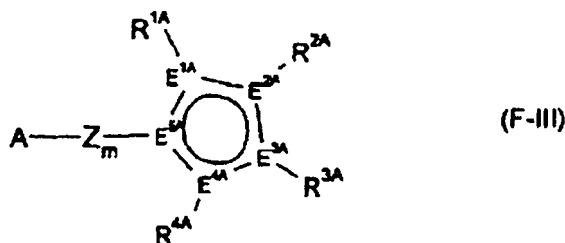
$\text{R}^{1\text{B}}-\text{R}^{6\text{B}}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, $\text{SiR}^{7\text{B}}_3$, dónde los radicales orgánicos $\text{R}^{1\text{B}}-\text{R}^{6\text{B}}$ también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales $\text{R}^{1\text{B}}-\text{R}^{6\text{B}}$ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros,

$\text{R}^{7\text{B}}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y dos radicales $\text{R}^{7\text{B}}$ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros, y

$\text{L}^{1\text{B}}$ es carbono, silicio o germanio, preferiblemente carbono o silicio.

Los posibles sustituyentes $\text{R}^{1\text{B}}$ a $\text{R}^{6\text{B}}$ son los mismos radicales como se describen para R^1 o hidrógeno dónde dos radicales geminales o vecinales $\text{R}^{1\text{B}}$ a $\text{R}^{6\text{B}}$ también se pueden unir para formar un anillo de 5- o 6-miembros y también pueden ser sustituidos por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Los radicales preferidos $\text{R}^{1\text{B}}$ a $\text{R}^{6\text{B}}$ son hidrógeno, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, vinilo, alil, benzil, fenil, naftil, bifenil y antranil. Los posibles sustituyentes organosilicio son, en particular, grupos trialquilsilil que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo, especialmente los grupos trimetilsilil.

En los preferidos complejos monociclopentadienil A), el sistema ciclopentadienil Cp y $-\text{Z}-\text{A}$ forma un ligando (Cp) ($-\text{Zm}-\text{A}$) de la fórmula F-III:



dónde las variables A, Z, m, $\text{E}^{1\text{A}}$ a $\text{E}^{5\text{A}}$ y $\text{R}^{6\text{A}}$ con como se definen anteriormente y sus modalidades preferidas también se prefieren aquí y

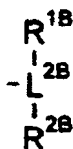
$\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{5\text{A}}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, $\text{SiR}^{6\text{A}}_3$, dónde los radicales orgánicos $\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{5\text{A}}$ también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales vecinales $\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{5\text{A}}$ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros, y/o dos radicales vecinales $\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{5\text{A}}$ se unen para formar un heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S.

Las modalidades y las modalidades preferidas descritas anteriormente de igual manera aplican para $\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{5\text{A}}$.

Otra modalidad preferida de estos complejos metálicos comprende aquellos en los cuales

A es un sistema de anillo heteroaromático no sustituido, sustituido o fundido y

Z es



dónde

L^{2B} son cada uno, independientemente uno del otro, carbono o silicio,

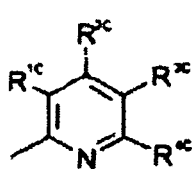
5 R^{1B} - R^{2B} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , alqueno C_2 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o $SiR^{7B}3$, donde los radicales orgánicos R^{1B} - R^{2B} también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales R^{1B} - R^{2B} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros y

10 R^{7B} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , alqueno C_2 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} o alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo y dos radicales R^{7B} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros, y

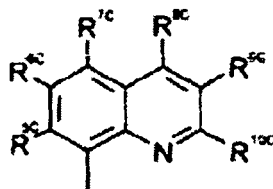
m es 0 o 1.

15 Las modalidades y las modalidades preferidas descritas anteriormente para R^{1B} - R^{2B} y R^{7B} también aplican para estos complejos metálicos preferidos.

20 En el proceso de la presente invención, se da preferencia particular a los complejos metálicos A) de la fórmula (Cp) (-Zm-A)MXk, donde A se selecciona del grupo que consiste de



2-Piridil



8-Quinolil

dónde

35 R^{1C} - R^{10C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , alqueno C_2 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo o $SiR^{11C}3$, donde los radicales orgánicos R^{1C} - R^{10C} también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales vecinales R^{1C} - R^{10C} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros y

40 R^{11C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , alqueno C_2 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} o alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y dos radicales R^{11C} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros.

En particular, m es 0 para 8-quinolil y m es 1 para el 2-piridil en estos complejos metálicos A).

45 Los posibles sustituyentes R^{1C} a R^{10C} son los mismos radicales como se describen para R^{1A} , donde dos radicales vecinales R^{1C} a R^{10C} también se pueden unir para formar un anillo de 5- o 6-miembros y también pueden ser sustituidos por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Los radicales preferidos R^{1C} a R^{10C} son hidrógeno, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, benzil, fenil, naftil, bifenil y antranil. Particularmente los sustituyentes organosilicio útiles son grupos trialkilsilil que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular grupos trimetilsilil.

55 Los complejos metálicos, que están disponibles con facilidad muy particularmente y por tanto, también preferidos, incluyen aquellos sin un puente Z en el cual m es 0 y A es un 8-quinolil no sustituido o sustituido. En estos complejos, R^{5C} a R^{10C} preferiblemente son hidrógeno, o R^{5C} a R^{9C} son cada uno hidrógeno y R^{10C} es un metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, benzil, fenil, naftil, bifenil o antranil. Estos son simples de preparar y al mismo tiempo muestran actividades muy altas.

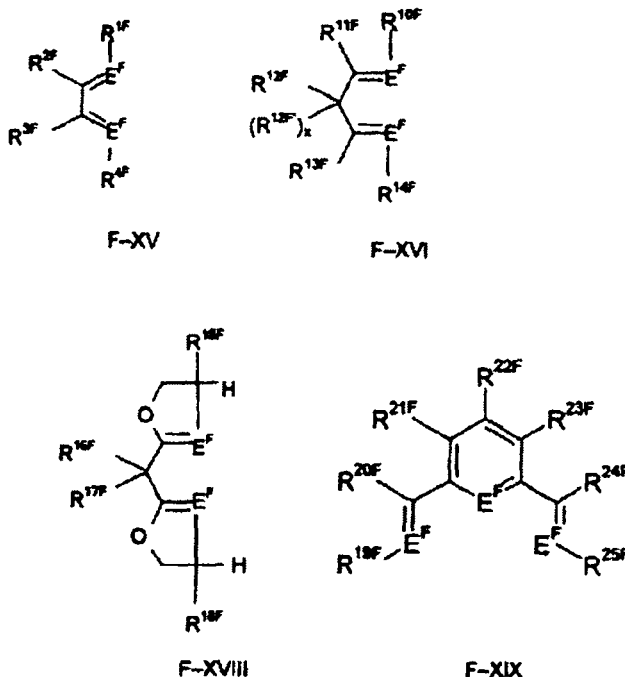
60 En una modalidad preferida, M es cromo. Se prefiere muy particularmente que A sea un no sustituido o sustituido, por ejemplo, alquilo-sustituido, quinolil, en particular un enlace en la posición 8, por ejemplo, 8-quinolil, 8-(2-metilquinolil), 8-(2,3,4-trimetilquinolil) o 8-(2,3,4,5,6,7-hexametilquinolil). Los complejos metálicos preferidos de este tipo son el 1-(8-quinolil)-2-metil-4-metilciclopentadienilcromo (III) dicloruro, 1-(8-quinolil)-3-isopropil-5-metilciclopentadienilcromo(I-II) dicloruro, 1-(8-quinolil)-3-ter-butil-5-metil-ciclopentadienilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)tetrahidroindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)indenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)-2-metilindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)-2-isopropilindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)-2-etilindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)-2-ter-butilindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)benzindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-quinolil)-2-metilbenzindenilcromo (III) dicloruro, 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metil-4-metilciclopentadienilcromo(III) dicloruro, 1-(8-(2-metilquinolil))-2,3,4,5-tetrametilci-

clopentadienilcromo(III) dicloruro, 1-(8-(2-metilquinolil)) tetrahidroindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-(2-metilquinolil))indenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilindenilcromo (III) dicloruro, 1-(8-(2-metilquinolil))-2-isopropilindenilcromo (III) dicloruro, 1-(8-12-metilquinolil)-2-etilindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-(2-metilquinolil))-2-ter-butilindenilcromo(III) dicloruro, 1-(8-(2-metilquinolil))benzindenilcromo(III) dicloruro o 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilbenzindenilcromo (III) dicloruro.

La preparación de tales ligandos ciclopentadienil funcionales, se conoce desde hace mucho tiempo. Varias rutas sintéticas para estos ligandos acomplejantes se describen, por ejemplo, por M. Enders *et al.* en Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 o P. Jutzi y U. Siemeling en J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185.

Los complejos metálicos, en particular los complejos de cromo, se pueden obtener de una manera simple por reacción de las sales metálicas apropiadas, por ejemplo, cloruros de metales, con el anión ligando (por ejemplo, utilizando un procedimiento análogo a los ejemplos en DE-A-19710615).

Ejemplos de otros complejos metálicos apropiados son los complejos metálicos de transición que contienen al menos un ligando de las fórmulas F XV a F XIX,



dónde el metal de transición se selecciona entre los elementos Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt y los elementos de los metales de las tierras raras. Se da preferencia aquí a los compuestos que tienen níquel, hierro, cobalto o paladio como metal central.

EF es un elemento del grupo 15 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente N o P, siendo N particularmente preferido. Los dos o tres átomos EF en una molécula, pueden ser idénticos o diferentes.

Los radicales R^{1F} a R^{25F} , que pueden ser idénticos o diferentes dentro de un sistema de ligando F-XV a F-XIX, son los siguientes grupos:

R^{1F} y R^{4F} son cada uno, independientemente uno del otro, un radical hidrocarburo o radical hidrocarburo sustituido, preferiblemente un radical hidrocarburo en el cual, el átomo de carbono adyacente al elemento EF se une a al menos dos átomos de carbono,

R^{2F} y R^{3F} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, un radical hidrocarburo o un radical hidrocarburo sustituido, dónde R^{2F} y R^{3F} también juntos pueden formar un sistema de anillo en el cual uno o más heteroátomos pueden estar presentes,

R^{6F} y R^{8F} son cada uno, independientemente uno del otro, un radical hidrocarburo o radical hidrocarburo sustituido,

R^{5F} y R^{9F} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, un radical hidrocarburo o un radical hidrocarburo sustituido,

ES 2 312 629 T3

dónde R^{6F} y R^{5F} o R^{8F} y R^{9F} también juntos pueden formar un sistema de anillo,

R^{7F} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, un radical hidrocarburo o un radical hidrocarburo sustituido, dónde dos R^{7F} juntos también pueden formar un sistema de anillo,

R^{10F} y R^{14F} son cada uno, independientemente uno del otro, un radical hidrocarburo o radical hidrocarburo sustituido,

R^{11F} , R^{12F} , $R^{12F'}$, y R^{13F} son cada uno, independientemente uno del otro, un hidrógeno, un radical hidrocarburo o un radical hidrocarburo sustituido, dónde dos o más radicales geminales o vecinales R^{11A} , R^{12A} , $R^{12A'}$ y R^{13A} también juntos pueden formar un sistema de anillo,

R^{15F} y R^{18F} son cada uno, independientemente uno del otro, un hidrógeno, un radical hidrocarburo o un radical hidrocarburo sustituido,

R^{16F} y R^{17F} son cada uno, independientemente uno del otro, un hidrógeno, un radical hidrocarburo o un radical hidrocarburo sustituido,

R^{19F} y R^{25F} son cada uno, independientemente uno del otro, alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, dónde los radicales orgánicos R^{19F} y R^{25F} también puede ser sustituido por halógenos,

$R^{20F}-R^{24F}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo o $SiR^{26F}3$, dónde los radicales orgánicos $R^{20F}-R^{24F}$ también puede ser sustituido por halógenos y dos radicales vecinales $R^{20F}-R^{24F}$ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros y

R^{26F} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y dos radicales R^{26F} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros,

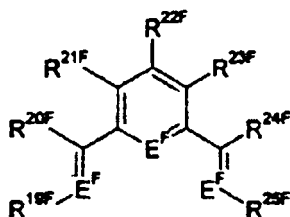
x es 0 o 1, con F-XVI que se carga negativamente cuando x es 0, y

y es un número entero de 1 a 4, preferiblemente 2 o 3.

Los complejos metálicos que tienen Fe, Co, Ni, Pd o Pt como metal central y que contienen ligandos de la fórmula F-XV son particularmente útiles. Se da preferencia particular a los complejos diimino de Ni o Pd, por ejemplo:

di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienopaladio dicloruro, di(di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienoníquel dicloruro, di(2,6-di-i-propilfenil) dimetildiazabutadienodimetilpaladio, di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienodimetilníquel, di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienopaladio dicloruro, di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienoníquel dicloruro, di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienodimetilpaladio, di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienodimetilníquel, di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienopaladio dicloruro, di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienoníquel dicloruro, di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienodimetilpaladio, di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiazabutadienodimetilníquel, difenil-2,3-dimetildiazabutadienopaladio dicloruro, difenil-2,3-dimetildiazabutadienoníquel dicloruro, difenil-2,3-dimetildiazabutadienodimetilpaladio, difenil-2,3-dimetildiazabutadienodimetilníquel, di(2,6-dimetilfenil) azanaftenopaladio dicloruro, di(2,6-dimetilfenil)azanaftenoníquel dicloruro, di(2,6-dimetilfenil)azanaftenodimetilpaladio, di(2,6-dimetilfenil)azanaftenodimetilníquel, 1,1'-bipiridilpaladio dicloruro, 1,1'-bipiridilníquel dicloruro, 1,1'-bipiridildimetilpaladio y 1,1'-bipiridildimetilníquel.

Los complejos metálicos especialmente útiles incluyen aquellos que comprenden un metal del grupo 6 o 7 de la Tabla Periódica y un ligando de la fórmula F-XIX



dónde

EF es N o P, preferiblemente N,

ES 2 312 629 T3

R^{19F} y R^{25F} son cada uno, independientemente uno del otro, alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, donde los radicales orgánicos R^{19F} y R^{25F} también pueden ser sustituidos por halógenos,

5 $R^{20F}-R^{24F}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo o $SiR^{26F}3$, donde los radicales orgánicos $R^{20F}-R^{24F}$ también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales vecinales $R^{20F}-R^{24F}$ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros y

10 R^{26F} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo y dos radicales R^{26F} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros.

15 Los compuestos F-XIX particularmente útiles también incluyen aquellos descritos en J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849, y WO 98/27124. R^{19F} y R^{25F} en F-XIX preferiblemente son fenil, naftil, bifenil, antranil, o-, m-, p-metilfenil, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenil, -diclorofenil o -dibromofenil, 2-cloro-6-metilfenil, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenil, en particular 2,3- o 2,6-dimetilfenil, -diisopropilfenil, -diclorofenil o -dibromofenil y 2,4,6-trimetilfenil. Al mismo tiempo, R^{20F} y R^{24F} preferiblemente son hidrógeno, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, benzil o fenil, en particular hidrógeno o metil. R^{21F} y R^{23F} preferiblemente son hidrógeno y R^{22F} preferiblemente es hidrógeno, metil, etil o fenil, en particular hidrógeno. Se da preferencia a los complejos de los ligandos F-XIX con los metales de transición Fe, Co o Ni, en particular Fe. Los complejos metálicos particularmente preferidos son 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-di-metilfenilimino)hierro dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis(2,4,6-trimetilfenilimino) hierro dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis-(2-cloro-6-metilfenilimino) hierro dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis(2,6-diisopropilfenilimino)hierro dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis (2,6-diclorofenilimino) hierro dicloruro, 2,6-piridinadicarboxaldehidobis (2,6-diisopropilfenilimino) hierro dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dimetilfenilimino)cobalto dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis(2,4,6-trimetilfenilimino) cobalto dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis (2-cloro-6-metilfenilimino)cobalto dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis(2,6-diisopropilfenilimino)cobalto dicloruro, 2,6-diacetilpiridinabis(2,6-diclorofenilimino) cobalto dicloruro y 2,6-piridinadicarboxaldehidobis(2,6-diisopropilfenilimino-) cobalto dicloruro.

Los complejos metálicos se hacen reaccionar con un compuesto de la fórmula F-I en el cual M^1 preferiblemente es litio, sodio, potasio o magnesio, particularmente se prefiere el litio.

35 Los sustituyentes R^3 son como se definen anteriormente para R^1 y preferiblemente son metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, vinilo, alil, benzil, fenil, orto-dialquil- o orto-dicloro-sustituido fenilos, trialquil- o tricloro-sustituido fenilos, naftil, bifenil y antranil.

40 Los sustituyentes R^4 son como se definen para R^3 y también pueden ser hidrógeno, halógeno o alcoxi que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo. R^4 preferiblemente es como se define para R^3 o halógeno o alcoxi, particularmente se prefiere como se define para R^3 .

45 Los compuestos particularmente preferidos de la fórmula (F-I) son metillitio, etillitio, n-butillitio, fenillitio, benzillitio, metilcloruro de magnesio, metilmagnesio bromuro, etilcloruro de magnesio, etilmagnesio bromuro, butilcloruro de magnesio, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dibutilmagnesio y dipentilmagnesio.

También es posible utilizar mezclas de varios compuestos F-I.

50 El compuesto de la fórmula F-I preferiblemente está presente en el sistema catalizador en tal cantidad que la relación molar de M^1 con el complejo metálico es de 100:1 a 0.1:1, preferiblemente de 10:1 a 0.2:1 y particularmente se prefiere de 1:1 a 0.5:1.

55 El compuesto de la fórmula F-I se adiciona usualmente con el complejo metálico antes de la polimerización o durante la polimerización. Si se adiciona antes de la polimerización, esto usualmente se lleva a cabo entre 1 minuto a 5 horas antes del inicio de la polimerización, preferiblemente de 5 minutos a 2 horas antes del inicio de la polimerización y particularmente se prefiere de 10 minutos a 1 hora antes del inicio de la polimerización. Se da preferencia particular a un proceso en el cual el complejo metálico se hace reaccionar con el compuesto de la fórmula F-I durante la polimerización.

60 En el proceso de la presente invención, los complejos metálicos A) se pueden utilizar junto con otros componentes como un sistema catalizador para la polimerización de olefina. El sistema catalizador además puede comprender

B) opcionalmente un soporte orgánico o inorgánico,

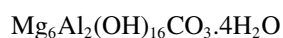
65 C) opcionalmente uno o más compuestos que forman cationes o

D) opcionalmente uno o más compuestos metálicos del grupo 13 de la Tabla Periódica.

Para facilitar que los complejos metálicos que se utilizaran en los procesos de polimerización en la fase gaseosa o en suspensión, generalmente es ventajoso para ellos que se utilicen en la forma de un sólido, i.e. para que sean aplicados a un soporte sólido B). Adicionalmente, los complejos metálicos soportados muestran una alta productividad. Los complejos metálicos por consiguiente, también opcionalmente se pueden inmovilizar sobre un soporte orgánico o inorgánico B) y ser utilizados en la forma de soporte en la polimerización. Este es un método habitual para evitar depósitos en el reactor y para controlar la morfología del polímero. Como materiales de soporte, se da preferencia al uso de sílica gel, cloruro de magnesio, óxido de aluminio, materiales mesoporosos, silicatos de aluminio, hidrotalcitas y polímeros orgánicos tales como polietileno, polipropileno o poliestireno. Se da preferencia al complejo metálico que se inmoviliza sobre un soporte.

Como materiales de soporte sólido B) para los catalizadores de polimerización de olefinas, se da preferencia al uso de geles de sílica, debido a que las partículas cuyo tamaño y estructura los hacen apropiados como soportes para la polimerización de olefinas, se pueden producir a partir de este material. Se ha encontrado que, los geles de sílica secados por aspersión, que son aglomerados esféricos de partículas granulares pequeñas, conocidos como partículas primarias, son particularmente útiles. Los geles de sílica se pueden secar y/o calcinar antes del uso.

De igual manera los soportes preferidos B) son las hidrotalcitas y las hidrotalcitas calcinadas. En mineralogía, la hidrotalcita es un mineral natural que tiene la fórmula ideal



y cuya estructura se deriva de aquella de la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La brucita cristaliza en una estructura de capas en la cual los iones metálicos se localizan en huecos octaédricos entre dos capas de iones hidroxilo empaquetados, con cada segunda capa de los huecos octaédricos que se ocupan. En la hidrotalcita, algunos iones de magnesio se reemplazan por iones de aluminio, con el grupo de capas que adquieren una carga positiva. Esta se compensa por los aniones que junto con el agua de cristalización se localizan en las capas inmediatas.

Tales estructuras de capas se encuentran no solo en el caso de hidróxidos de magnesio-aluminio, sino generalmente en hidróxidos metálicos mezclados que tienen una estructura de capas y la fórmula



dónde M(II) es un metal divalente tal como Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca y/o Fe y M(III) es un metal trivalente tal como Al, Fe, Co, Mn, La, Ce y/o Cr, x es un número de 0.5 a 10 en las etapas de 0.5, A es un anión intersticial y n es la carga sobre anión intersticial, que puede ser a partir de 1 a 8, usualmente de 1 a 4, y z es un número entero de 1 a 6, en particular de 2 a 4. Los posibles aniones intersticiales son aniones orgánicos tales como aniones alcóxido, sulfatos alquil éter, sulfatos arilo éter o sulfatos glicol éter, aniones inorgánicos tales como, en particular, carbonato, hidrogenocarbonato, nitrato, cloruro, sulfato o $\text{B}(\text{OH})_4^-$ o aniones metálicos polioxo tales como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ o $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$. Sin embargo, una mezcla de una pluralidad de dichos aniones también puede estar presente.

Por consiguiente, todos los hidróxidos metálicos mezclados que tienen una estructura de capas, se consideran como hidrotalcitas para los objetivos de la presente invención.

Las hidrotalcitas se pueden convertir por calcinación, i.e. calentamiento, en hidrotalcitas calcinadas, que permiten, *inter alia*, que el deseado contenido del grupo hidroxilo se establezca. Además, la estructura de cristal también cambia. La preparación de las hidrotalcitas calcinadas utilizadas de acuerdo con la presente invención usualmente se lleva a cabo por encima de 180 grados centígrados. Se da preferencia a la calcinación de 3 a 24 horas entre 250 grados centígrados a 1000 grados centígrados, en particular de 400 grados centígrados a 700 grados centígrados. Al mismo tiempo se pasa aire o gas inerte sobre el material que se calienta o también es posible, la aplicación de vacío.

En el calentamiento, las hidrotalcitas naturales o sintéticas en primer lugar eliminan el agua, i.e. el secado se produce. En el calentamiento además, el proceso de calcinación actual, los hidróxidos metálicos eliminan los grupos hidroxilo y los aniones intersticiales para formar los óxidos metálicos, con grupos OH o aniones intersticiales tales como carbonato siendo aún capaces de estar presentes en las hidrotalcitas calcinadas. Una medida de esto es la pérdida de ignición. Esta es la pérdida de peso experimentada por una muestra que se calienta en dos etapas, en primer lugar por 30 minutos a 200 grados centígrados, en un horno de secado y luego por 1 hora a 950 grados centígrados, en un horno de mufla.

Las hidrotalcitas calcinadas utilizadas como componente B) son de esta manera óxidos mezclados de metales divalentes y trivalentes M(II) y M(III), con la relación molar de M(II) a M(III) generalmente que está en el rango de 0.5 a 10, preferiblemente de 0.75 a 8 y en particular de 1 a 4. Adicionalmente, niveles normales de impurezas, por ejemplo Si, Fe, Na, Ca o Ti, también pueden estar presentes.

Las hidrotalcitas calcinadas preferidas B) son óxidos mezclados en los cuales M(II) es magnesio y M(III) es aluminio. Tales óxidos de aluminio-magnesio mezclados se obtienen de Condea Chemie GmbH, Hamburg, bajo la marca comercial Puralox Mg.

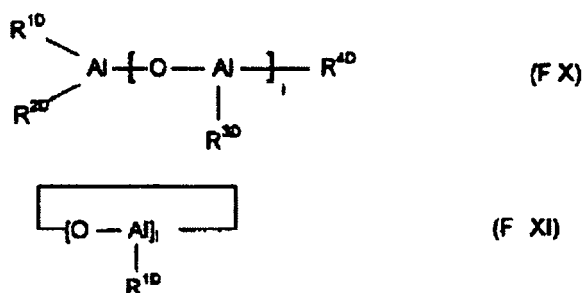
También se da preferencia a las hidrotalcitas calcinadas en las cuales la transformación estructural es completa o virtualmente completa. La calcinación, i.e. una transformación de la estructura, se puede establecer, por ejemplo, por medio de patrones de difracción de rayos-X.

Las hidrotalcitas, hidrotalcitas calcinadas o geles de silica utilizados, generalmente se emplean como polvos divididos finamente que tienen un diámetro de partícula medio d50 entre 5 a 200 μm , preferiblemente de 10 a 150 μm , particularmente se prefiere de 15 a 100 μm , y en particular de 20 a 70 μm , y usualmente tienen volúmenes de poro entre 0.1 a 10 cm^3/g , preferiblemente de 0.2 a 5 cm^3/g , y áreas superficiales específicas entre 30 a 1000 m^2/g , preferiblemente de 50 a 800 m^2/g y en particular de 100 a 600 m^2/g . Los complejos metálicos preferiblemente se aplican en tal cantidad que la concentración de los complejos metálicos en el sistema catalizador completo es de 10 a 2.00 μmol , preferiblemente de 20 a 100 μmol y particularmente se prefiere de 25 a 70 μmol , por g de soporte B).

Algunos de los complejos metálicos tienen solo una baja actividad de polimerización y por consiguiente se ponen en contacto con un activador, a saber, el componente C), con el fin de que puedan mostrar una buena actividad de polimerización. El sistema catalizador por consiguiente opcionalmente además comprende, como componente C), uno o más compuestos que forman cationes, preferiblemente al menos un compuesto que forma el catión C).

Los apropiados compuestos que forman cationes C) que son capaces de reaccionar con los complejos metálicos para convertirlos en un compuesto catiónico son, por ejemplo, aluminoxanos, ácidos de Lewis sin carga fuerte, compuestos iónicos que tienen un catión de ácido de Lewis o compuestos iónicos que tienen un ácido de Bronsted como catión.

Como aluminoxanos, es posible utilizar, por ejemplo, los compuestos descritos en WO 00/31090. Particularmente los compuestos útiles son compuestos de aluminoxano de cadena abierta o cíclica de las fórmulas (F X) o (F XI)



dónde $\text{R}^{1\text{D}} - \text{R}^{4\text{D}}$ son cada uno, independientemente uno del otro, un grupo alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_6$, preferiblemente un grupo metil, etil, butil o isobutil, y n es un número entero de 1 a 30, preferiblemente de 5 a 25.

Un compuesto de aluminoxano particularmente útil es el metilaluminoxano.

Estos compuestos de aluminoxano oligomérico habitualmente se preparan por reacción controlada de una solución de trialquilaluminio con agua. Los compuestos de aluminoxano oligoméricos obtenidos de esta manera están generalmente en la forma de mezclas de moléculas de cadena tanto lineal como cíclica de varias longitudes, de tal manera que n se considera como una media. Los compuestos de aluminoxano también pueden estar presentes en mezcla con otros metales alquilo, usualmente alquilo de aluminio. Las preparaciones de aluminoxano apropiados como componente C) están disponibles comercialmente.

Adicionalmente, los aluminoxanos modificados en los cuales algunos de los radicales hidrocarburos en las fórmulas (F X) o (F XI) se reemplazan por grupos de átomos de hidrógeno o alcoxi, ariloxi, siloxi o amida se pueden utilizar en lugar de los compuestos de aluminoxano de la fórmula (F X) o (F XI) como componente C).

Se ha encontrado que es ventajoso utilizar el complejo metálico y los compuestos de aluminoxano en tales cantidades que la relación atómica de aluminio de los compuestos de aluminoxano, incluyendo cualquier alquilo de aluminio aún presente, con el metal de transición del complejo metálico está en el rango de 10:1 a 1000:1, preferiblemente de 20:1 a 500:1 y en particular de 30:1 a 400:1.

Como ácidos de Lewis sin carga, fuerte, se da preferencia a los compuestos de la fórmula (F XII)



dónde

M2D es un elemento del grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular B, Al o Ga, preferiblemente B,

ES 2 312 629 T3

X1D, X2D y X3D son cada uno hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, alquilarilo, arilalquil, haloalquil o haloaril teniendo cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo, en particular haloarilos, preferiblemente el pentafluorofenil.

5 Otros ejemplos de ácidos de lewis sin carga, fuerte se mencionan en WO 00/31090.

Los compuestos particularmente útiles como componente C) son boranos y boroxinas, por ejemplo, trialkilborano, triarilborano o trimetilboroxina. Se da preferencia particular al uso de boranos que llevan al menos dos radicales arilo perfluorinados. Se da preferencia particular a los compuestos de la fórmula (F XII) en la cual X1D, X2D y X3D son
10 idénticos, preferiblemente el tris(pentafluorofenil)borano.

Los ácidos de Lewis sin carga fuerte, que son apropiados como compuestos que forman cationes C) también incluyen los productos de reacción de la reacción de un ácido borónico con dos equivalentes de un trialkilaluminio o los productos de reacción de la reacción de un trialkilaluminio con dos equivalentes de ácido fluorinado, en particular
15 perfluorinados, compuestos de carbono tales como pentafluorofenol o ácido bis(pentafluorofenil)borónico.

Los compuestos iónicos apropiados que tienen cationes de ácido de Lewis incluyen compuestos similares a la sal del catión de la fórmula (F XIII)

20
$$[(M3D))a+Q1Q2 \dots Qz.gradient.d+ \quad (F XIII)$$

dónde

25 M3D es un elemento de los grupos 1 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos,

Q1 a Qz son individualmente grupos cargados negativamente tales como alquilo C₁-C₂₈, arilo C₆-C₁₅, alquilarilo, arilalquil, haloalquil, haloaril teniendo cada uno de 6 a 20 átomos en el radical arilo y de 1 a 28 átomos de carbono en el radical alquilo, cicloalquilo C₃-C₁₀ que puede llevar grupos alquilo C₁-C₁₀ como sustituyentes, grupos halógeno, alcoxi C₁-C₂₈, ariloxi C₆-C₁₅, silil o mercaptol,
30

a es un número entero de 1 a 6 y

35 z es un número entero de 0 a 5,

d es la diferencia a-z, pero d es mayor que o igual a 1.

Los cationes particularmente útiles son cationes carbonio, cationes oxonio y cationes sulfonio y también complejos metálicos de transición catiónica. Mención particular se puede hacer del catión trifenilmetil, el catión plata y el catión 1,1'-dimetilferrocenil. Ellos preferiblemente tienen contraiones no-coordinados, en particular compuestos de boro como también se mencionan en WO 91/09882, preferiblemente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Las sales que contienen aniones no-coordinados también se pueden preparar por combinación de un compuesto de boro o de aluminio, por ejemplo, un alquilo de aluminio, con un segundo compuesto que puede reaccionar con
45 el compuesto de boro o de aluminio de manera que se unan dos o más átomos de boro o de aluminio uno con otro, por ejemplo, agua, y un tercer compuesto que forma un compuesto iónico ionizante con el compuesto de boro o de aluminio, por ejemplo, trifenilclorometano. Además, se pueden adicionar, un cuarto compuesto que de igual manera reacciona con el compuesto de boro o de aluminio, por ejemplo, pentafluorofenol.

50 Los compuestos iónicos que tienen ácidos de Bronsted como cationes preferiblemente de igual manera tienen contraiones no-coordinados. Como ácido de Bronsted, se da preferencia particular a los derivados de anilina o amina protonada. Los cationes preferidos son N,N-dimetilanilinio, N,N-dimetilciclohexilamonio y N,N-dimetilbenzilamonio y también los derivados de los últimos dos.

55 Los compuestos que contienen heterociclos de boro aniónico como se describen en WO 9736937 también son apropiados como componente C), en particular dimetilaniolinoboratabencenos o tritilboratabencenos.

Los compuestos iónicos preferidos C) contienen boratos que llevan al menos dos radicales arilo perfluorinados. Se da preferencia particular al N,N-dimetilanilinio tetrakis-(pentafluorofenil) borato y en particular N,N-metilciclohexilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borato-, N,N-dimetilbenzilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato o tritil tetrakis
60 (pentafluorofenil) borato.

Dos o más aniones borato también se pueden unir uno con otro, como en el dianión [(C₆F₅)₂B-C₆F₄-B(C₆F₅)₂]
2-, o el anión borato se puede unir vía un puente que comprende un grupo funcional apropiado con la superficie de
65 soporte.

Otros compuestos apropiados que forman cationes C) se enumeran en WO 00/31090.

ES 2 312 629 T3

La cantidad de ácidos de lewis sin carga, fuerte, compuestos iónicos que tienen cationes de ácido de Lewis o compuestos iónicos que tienen ácidos de Bronsted como cationes preferiblemente es de 0.1 a 20 equivalentes, más preferiblemente de 1 a 10 equivalentes, basándose en el complejo metálico.

5 Otros compuestos apropiados que forman cationes C) son los compuestos de boro-aluminio tales como di[bis (pentafluorofenilboroxi)]metilalano. Los compuestos de boro-aluminio de este tipo se describen, por ejemplo, en WO 99/06414.

10 También es posible utilizar mezclas de todos los compuestos mencionados anteriormente que forman cationes C). Las mezclas preferidas comprenden aluminosanos, en particular metil-aluminosano, y un compuesto iónico, en particular uno que contiene el anión tetrakis(pentafluorofenil)borato, y/o un ácido de Lewis sin carga, fuerte, en particular el tris(pentafluorofenil)borano.

15 Se da preferencia al uso de tanto los complejos metálicos como los compuestos que forman cationes C) en un solvente, se da preferencia a los hidrocarburos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, en particular xilenos, tolueno, pentano, hexano, heptano o mezclas de estos.

20 En adición, el sistema catalizador adicionalmente puede comprender, como componente adicional D), un compuesto metálico de la fórmula (F-XX)



25 dónde

MG es boro, aluminio, galio, indio o talio,

30 R^1G es un hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , alquilarilo o arilalquil, teniendo cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte arilo,

35 R^2G y R^3G son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , alquilarilo, arilalquil o alcoxi teniendo cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo,

40 rG es un número entero de 1 a 3

y

sG y tG son números enteros en el rango de 0 a 2, dónde la suma $rG+sG+tG$ corresponde a la valencia de MG,

45 dónde el componente D) no es idéntico al componente C). También es posible utilizar mezclas de varios compuestos metálicos de la fórmula (F-XX).

Entre los compuestos metálicos de la fórmula (F-XX), se da preferencia a aquellos en los cuales

50 MG es aluminio y

R^2G y R^3G son cada uno alquilo C_1-C_{20} .

Los compuestos metálicos particularmente preferidos de la fórmula (F-XX) son el tri-n-hexilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, trietilaluminio, dimetilaluminio cloruro, dimetilaluminio fluoruro, metilaluminio dicloruro, metilaluminio sesquicloruro, dietilaluminio cloruro y trimetilaluminio y mezclas de estos. También se pueden utilizar, los productos de la hidrólisis parcial de los alquilos de aluminio con alcoholes.

55 Cuando un compuesto metálico D) se utiliza, preferiblemente está presente en el sistema catalizador en tal cantidad que la relación molar de MG de fórmula (F-XX) con el metal de transición del complejo metálico es de 2000:1 a 0.1:1, preferiblemente de 800:1 a 0.2:1 y particularmente se prefiere de 100:1 a 1:1.

60 Para producir los sistemas de catalizadores de la presente invención, se da preferencia a la fijación de al menos un complejo metálico A) junto con C) con el soporte B) por fisiorción o por reacción química, i.e. unión covalente de los componentes con la superficie del soporte por medio de grupos reactivos. El orden en el cual se combinan, el componente soporte B), complejo metálico A) y, si se utiliza, el componente C), se puede escoger libremente. El complejo metálico A) y el compuesto que forma el catión C) se pueden adicionar independiente o simultáneamente o en forma de premezcla a B). Después de las etapas del proceso individual, el sólido se puede lavar con solventes inertes apropiados tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos.

65 En una modalidad preferida, el complejo metálico A) se pone en contacto con el compuesto que forma el catión C) en un solvente apropiado, dando usualmente un producto de reacción soluble, un aducto o una mezcla. La preparación obtenida de esta manera entonces se pone en contacto con el soporte B), que puede haber sido pre-tratado si es

apropiado, y el solvente se elimina completa o parcialmente. Esto preferiblemente da un sólido en la forma de un polvo de flujo libre. Ejemplos de la implementación industrial del proceso anterior, se describen en WO 96/00243, WO 98/40419 o WO 00/05277. Otra modalidad preferida comprende en primer lugar la aplicación del compuesto que forma el catión C) con el soporte B) y posteriormente colocar en contacto, este compuesto soportado que forma el catión, con el complejo metálico.

Se da preferencia en primer lugar a poner en contacto D) con la alfa-olefina que será polimerizada y posteriormente la adición del catalizador sólido derivado del complejo metálico A) y los componentes B) y C) como se describen anteriormente. El compuesto F-I de igual manera, se puede adicionar en cualquier orden, pero preferiblemente se mezcla, después de poner el complejo metálico en contacto con B) y/o C).

También es posible en primer lugar polimerizar el sistema catalizador con α -olefinas, preferiblemente C_2 - C_{10} -1-alquenos lineales y en particular etileno o propileno, y luego utilizar el resultante catalizador sólido prepolimerizado en la polimerización actual. La relación de masa del catalizador sólido utilizado en la prepolimerización con el monómero polimerizado usualmente está en el rango de 1:0.1 a 1:1000, preferiblemente de 1:1 a 1:200.

Adicionalmente, una pequeña cantidad de una olefina, preferiblemente una α -olefina, por ejemplo vinilciclohexano, estireno o fenildimetilvinilsilano, como componente modificante, un antiestático o un compuesto inerte apropiado tal como una cera o aceite se pueden adicionar como aditivo durante o después de la preparación del sistema catalizador. La relación molar de los aditivos con el complejo metálico usualmente es de 1:1000 a 1000:1, preferiblemente de 1:5 a 20:1.

En el proceso de la polimerización de olefinas, se da preferencia particular al uso de α -olefinas, i.e. hidrocarburos que tienen dobles enlaces terminales, como monómeros. Los apropiados monómeros también incluyen compuestos insaturados funcionalizados olefinicamente tales como acroleína, éster o derivados amida de ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo acrilatos, metacrilatos o acrilonitrilo, o vinilo ésteres, por ejemplo vinilo acetato. Se da preferencia al uso de compuestos de olefinas no-polares, que incluyen alfa-olefinas arilo-sustituidas. Particularmente preferidas son las α -olefinas C_2 - C_{12} -1-alquenos lineales o ramificados, en particular C_2 - C_{10} -1-alquenos lineales tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno o C_2 - C_{10} -1-alquenos ramificados tales como 4-metil-1-penteno, dienos conjugados y no-conjugados tales como 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno o compuestos vinilaromáticos tales como estireno o estireno sustituido. También es posible polimerizar mezclas de varias α -olefinas. Se da preferencia a la polimerización de al menos un olefina seleccionada del grupo que consiste de eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-deceno.

Otras olefinas apropiadas incluyen aquellas en las cuales el doble enlace es parte de una estructura cíclica que puede comprender uno o más sistemas de anillos. Ejemplos son el ciclopenteno, ciclohexeno, norborneno o tetraciclododeceno, y metilnorborneno y dienos tales como 5-etilideno-2-norborneno, norbornadieno o etilnorbornadieno.

Las mezclas de dos o más olefinas también se pueden polimerizar. Como comonómeros en la polimerización del etileno, se da preferencia al uso de α -olefinas C_3 - C_8 , en particular 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y/o 1-octeno. Se da preferencia al uso de mezclas de monómeros que contienen al menos 50% molar de etileno. Los comonómeros preferidos en la polimerización del propileno son el etileno y/o buteno.

El proceso de polimerización se puede llevar a cabo de una manera conocida en masa, en suspensión, en la fase gaseosa o en un medio supercrítico en los reactores habituales empleados para la polimerización de olefinas. Se puede llevar a cabo discontinua o preferiblemente continuamente en una o más etapas. Los procesos de polimerización de alta presión en reactores de tubo o autoclaves, procesos de solución, procesos de suspensión, procesos de agitación en fase gaseosa o procesos de lecho-fluidizado en fase gaseosa son posibles.

Las polimerizaciones usualmente se llevan a cabo entre -60 a 350 grados centígrados, bajo presiones entre 0.5 y 4000 bares tiempos de residencia medios entre 0.5 a 5 horas, preferiblemente de 0.5 a 3 horas. Los ventajosos rangos de presión y temperatura para realizar la polimerización dependen en gran medida del método de polimerización. En los procesos de polimerización de alta-presión, que usualmente se llevan a cabo a presiones entre 1000 a 4000 bares, en particular de 2000 a 3500 bares, las altas temperaturas de polimerización también generalmente se imponen. Los rangos de temperatura ventajosos para estos procesos de polimerización de alta-presión están entre 200 a 320 grados centígrados, en particular de 220 a 290 grados centígrados. En el caso de procesos de polimerización de baja-presión, es usual ajustar a una temperatura que está al menos unos pocos grados por debajo de la temperatura de ablandamiento del polímero. En particular, las temperaturas entre 50 a 180 grados centígrados, preferiblemente de 70 a 120 grados centígrados, se colocan en estos procesos de polimerización. En el caso de polimerizaciones en suspensión, la polimerización usualmente se lleva a cabo en un medio de suspensión, preferiblemente en un hidrocarburo inerte tal como isobutano, o de otra manera en los mismos monómeros. Las temperaturas de polimerización generalmente están en el rango de -20 a 115 grados centígrados, y la presión generalmente está en el rango de 1 a 100 bares. El contenido de sólidos de la suspensión generalmente está en el rango de 10 a 80%. La polimerización se puede llevar a cabo tanto discontinua, por ejemplo, en autoclaves de agitación, como continuamente, por ejemplo, en reactores de tubo, preferiblemente en reactores en bucle. En particular, la polimerización se puede llevar a cabo por el proceso Phillips PF, como se describen en la Patente U.S. No. 3,242,150 y Patente U.S. No. 3,248,179. La polimerización de fase gaseosa generalmente se lleva a cabo en el rango de 30 a 125 grados centígrados.

Entre los procesos de polimerización mencionados, se da preferencia particular a la polimerización de fase gaseosa, en particular en reactores de lecho fluidizado de fase gaseosa, polimerización en solución y polimerización en suspensión, en particular en reactores en lazo y reactores en tanque de agitación. La polimerización de fase gaseosa también se pueden llevar a cabo en el modo condensado o supercondensado, en el cual parte del gas circulante se enfría por debajo del punto de condensación y regresa como una mezcla de dos fases al reactor. Los diferentes procesos de polimerización, o de otra manera los procesos de polimerización idénticos, también, si se desea, pueden ser conectados en serie y de esta manera formar una cascada de polimerización. Adicionalmente, los reguladores de masa molar, por ejemplo hidrógeno, o aditivos adicionales tales como antiestáticos se pueden emplear en la polimerización.

La adición del compuesto de la fórmula F-I resulta en la modificación del grupo C=E o el sistema de anillo heteroaromático que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S en el complejo metálico. Esto también es posible después de que el complejo metálico se ha convertido en una forma activa de polimerización, por ejemplo por reacción con C) y posiblemente D). Un grupo imino puede de esta manera, por ejemplo, convertirse en una amida. Las piridinas y quinolinas, por ejemplo, pueden ser sustituidas en la posición 2 de esta manera. Las reacciones sobre los compuestos libres se conocen y se describen, por ejemplo, en Wakefield "Organomagnesium methods in Organic Synthesis", p. 96.

Esto produce un segundo complejo metálico que forma un polímero que tiene un diferente peso molecular y/o muestra diferente comportamiento de la incorporación del comonomero.

Esta modificación química facilita el proceso que se utilizara para controlar la distribución de la masa molar Mw/Mn y/o el comportamiento de la incorporación del comonomero.

El proceso de la presente invención facilita que se preparen los polímeros de olefinas. El término polimerización, como se utiliza aquí para describir la invención abarca tanto la polimerización como la oligomerización, i.e. los oligómeros y polímeros que tienen masas molares Mw en el rango de aproximadamente 56 a 3 000 000 se pueden producir mediante este proceso. Dependiendo del compuesto F-I, las distribuciones de masa molar Mw/Mn se pueden variar en un rango amplio de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 20 y particularmente se prefiere de 2 a 10.

Debido a sus buenas propiedades mecánicas, los polímeros de olefina preparados utilizando el sistema catalizador de la presente invención, son especialmente apropiados para la producción de películas, fibras y molduras.

Los sistemas de catalizadores de la presente invención muestran una muy alta productividad en la polimerización de olefinas, ofrecen ventajas en el trabajo de los polímeros después de la polimerización y dan lugar a una cantidad significativamente inferior de los problemas con respecto a residuos del catalizador en el polímero. Los polímeros preparados, utilizando el sistema catalizador de la presente invención son ventajosos para las aplicaciones que necesitan un producto de alta pureza. Además, los sistemas de catalizadores de la presente invención también muestran una muy buena actividad a una relativamente baja relación molar del aluminóxano con el compuesto metálico de organotransición.

Ejemplos

Para caracterizar las muestras, las siguientes pruebas se llevaron a cabo:

Determinación del valor eta:

Utilizando un viscosímetro automático Ubbelohde (Lauda PVS 1), empleando decalina como solvente a 130 grados centígrados. (ISO 1628 a 130 grados centígrados, 0.001 g/ml de decalina).

La determinación de las distribuciones de masa molar y los medios Mn, Mw, Mw/Mn y Mz derivados de estos se llevó a cabo por medio de cromatografía de permeación sobre gel a alta-temperatura utilizando un método basado en DIN 55672 bajo las siguientes condiciones: solvente: 1,2,4-triclorobenceno, flujo: 1 ml/min, temperatura: 135 grados centígrados., calibración utilizando estándares PE.

El contenido del comonomero del polímero (% C₆), su contenido de cadena lateral metilo por 1000 átomos de carbono de la cadena del polímero (CH₃/1000) y su densidad (ISO 1183) se determinaron por espectroscopía IR.

El catalizador utilizado en los siguientes ejemplos fue en cada caso 1-(8-quinolil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromo dicloruro. La preparación de este complejo se describe en WO 01/12641. Las soluciones del catalizador en cada caso se prepararon en un matraz en el cual se llevó a cabo, la posterior polimerización. La polimerización se llevó a cabo a 50 grados centígrados. En un matraz de cuatro cuellos de 1L adaptado con un termómetro de contacto, agitador con pala de Teflón, manta de calentamiento y tubo de entrada de gas. La polimerización se detuvo mediante la adición de una mezcla de 15 ml de ácido clorhídrico concentrado y 50 ml de metanol a 0 grados centígrados y la mezcla se agitó por otros 15 minutos. Otros 250 ml de metanol luego se adicionaron y la agitación se continuó por 15 minutos, después del cual el polímero se filtró completamente, se lavó tres veces con metanol y se secó a 70 grados centígrados.

ES 2 312 629 T3

Ejemplo comparativo C₁

4.22 mg de 1-(8-quinolil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromio dicloruro (11.3 μmol) se disolvieron en 250 ml de tolueno, se calentaron a 40 grados centígrados y se mezclaron con 18.4 mg de dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato (22.7 μmol). Después de que la mezcla de reacción se ha calentado a 70 grados centígrados y se agitó a 70 grados centígrados por 10 minutos, se enfrió a 50 grados centígrados y luego se mezcló con 0.284 ml de una solución 2 M de triisobutilaluminio (567 μmol) en heptano. Luego se adicionaron 5 ml de hexeno y posteriormente se pasaron a través de la solución, aproximadamente 20-40 l/h de etileno por 15 minutos. El trabajo se llevó a cabo como se describe anteriormente.

La productividad fue 3245 g de PE/(mmol de complejo de cromo.tiempo.h).

Los datos del producto se condensan en la tabla 1.

Ejemplo 1

4.67 mg de 1-(8-quinolil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromio dicloruro (12.6 μmol) se disolvieron en 250 ml de tolueno, se calentaron a 40 grados centígrados y se mezclaron con 20.3 mg de dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato (25.1 μmol). Después de que la mezcla de reacción se ha calentado a 70 grados centígrados y se agitó a 70 grados centígrados por 10 minutos, se enfrió a 50 grados centígrados y luego se mezclaron en primer lugar con 0.215 ml de una solución 0.875 M de butilcilmagnesio (188.25 μmol) en heptano y posteriormente con 0.31 ml de una solución 2 M de triisobutilaluminio (628 μmol) en heptano. Luego se adicionaron 5 ml de hexeno y posteriormente se pasaron a través de la solución, aproximadamente 20-40 l/h de etileno por 15 minutos.

El trabajo se llevó a cabo como se describe anteriormente.

La productividad fue 1785 g de PE/(mmol de complejo de cromo.tiempo.h).

Los datos del producto se condensan en la tabla 1.

Ejemplo 2

4.3 mg de 1-(8-quinolil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromio dicloruro (11.6 μmol) se disolvieron en 250 ml de tolueno, se calentaron a 40 grados centígrados y se mezclaron con 18.7 mg de dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato (23.16 μmol). Después de que la mezcla de reacción se ha calentado a 70 grados centígrados y se agita a 70 grados centígrados por 10 minutos, se enfrió a 50 grados centígrados y luego se mezclaron en primer lugar con 0.217 ml de una solución 0.16 M de n-butillitio en hexano (34.7 μmol) y posteriormente con 0.29 ml de una 2 solución M de triisobutilaluminio (579 μmol) en heptano. Luego se adicionaron 5 ml de hexeno y posteriormente se pasaron a través de la solución, aproximadamente 20-40 l/h de etileno por 60 minutos.

El trabajo se llevó a cabo como se describe anteriormente.

La productividad fue 147 g de PE/(mmol de complejo de cromo.tiempo.h).

Los datos del producto se condensan en la tabla 1.

TABLA 1

Datos del polímero

Ejemplo	Densidad Eta	[dl/g]	[g/cm ³]	% C ₆	Mw	Mw/Mn
C ₁	2.02	0.9099	6.1	151	502	3.01
1	1.47	0.9367	3.3	109	936	8.49
2	5.74	0.9259	1.7	628	848	7.67

Ejemplo 3

El Ejemplo 2 se repitió, pero se adicionó el n-butillitio (0.6 equivalentes por mol de Cr) después de la adición del triisobutilaluminio. Se puede observar a partir del espectro CRYSTAF que la distribución de la composición es más amplia en el ejemplo 3 que en C₁, i.e. el ejemplo 3 resulta en la formación de no solo los copolímeros de C₁ sino también además los copolímeros que tienen un diferente contenido del comonómero.

REIVINDICACIONES

1. El uso del proceso para la polimerización de olefinas en la presencia de un sistema catalizador que comprende

A) un complejo metálico del grupo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 de la Tabla Periódica que comprende al menos un grupo C=E o un sistema de anillo heteroaromático que comprende al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S, en el cual E o al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S en el sistema de anillo heteroaromático se une directamente al metal en el complejo metálico, dónde

E es NR₁, PR₁, O o S,

R₁ es un alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, SiR₂³, dónde el radical orgánico R₁ también puede ser sustituido por halógenos, y

R₂ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y dos radicales R₂ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros,

B) opcionalmente un soporte orgánico o inorgánico,

C) uno o más compuestos que forman cationes y

D) opcionalmente uno o más compuestos metálicos del grupo 13 de la Tabla Periódica,

en donde el sistema catalizador se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula F-I



dónde

M₁ es Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o Zn,

R₃ es un alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6 a 20 átomos de carbono en la parte arilo,

R₄ es un hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo o alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo,

rA es 1 o 2

y

sA es 0 o 1, dónde la suma rA+sA corresponde a la valencia de M₁, para controlar la amplitud de la distribución de la masa molar Mw/Mn y/o el comportamiento de la incorporación del comonomero.

2. El uso del proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en el complejo metálico A), E o al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S en el sistema de anillo heteroaromático se une directamente al metal en el complejo metálico.

3. El uso del proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el complejo metálico A) se hace reaccionar con el compuesto de la fórmula F-I durante la polimerización.

4. El uso del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde M₁ en el compuesto de la fórmula F-I es litio.

5. El uso del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el complejo metálico A) tiene la fórmula (Cp) (-Zm-A) MX_k, dónde las variables tienen los siguientes significados:

Cp es un sistema ciclopentadienil,

Z es un enlace divalente entre A y Cp,

A es C=NR⁵ o un sistema de anillo heteroaromático no sustituido, sustituido o fundido,

M es un metal del grupo 3, 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica,

ES 2 312 629 T3

X son cada uno, independientemente uno del otro, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene 1-10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo,

5 NR⁶R⁷, OR⁶, SR⁶, SO³R⁶, OC(O)R⁸, BF⁴-, PF⁶- o un anión no-coordinado voluminoso,

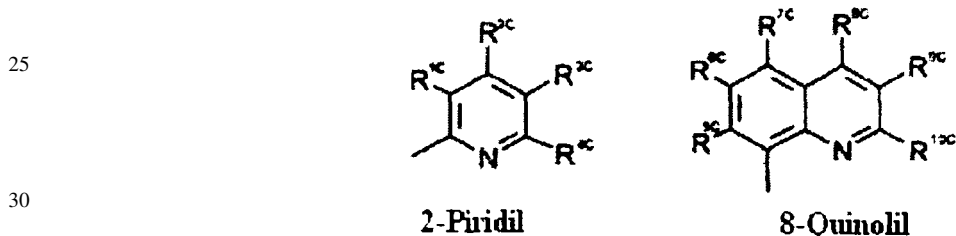
R⁵-R⁷ son cada uno, independientemente uno del otro, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, SiR⁸3, dónde los radicales orgánicos R⁵-R⁷ también pueden ser sustituidos por halógenos y los dos radicales R⁵-R⁷ también se pueden unir para formar un anillo de cinco a seis miembros,

R⁸ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y los dos radicales R⁸ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros,

15 k es 1, 2 o 3 y

m es 1, o también puede ser o cuando A es un sistema de anillo heteroaromático.

20 6. El uso del proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde, en el complejo metálico A) de la fórmula (Cp) (-Zm-A) MX_k, A se selecciona del grupo que consiste de

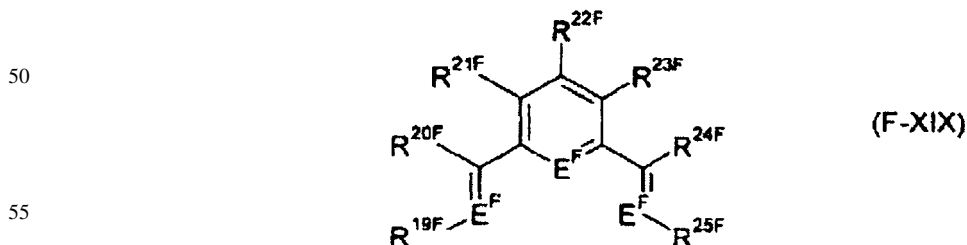


dónde

35 R^{1C}-R^{10C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo o SiR^{11C}3, dónde los radicales orgánicos R^{1C}-R^{10C} también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales vecinales R^{1C}-R^{10C} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros y

40 R^{11C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ o alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y dos radicales R^{11C} también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros.

45 7. El uso del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el complejo metálico A) es del grupo 6 o 7 de la Tabla Periódica y tiene un ligando de la fórmula F-XIX



dónde

60 EF es N o P,

R^{19F} y R^{25F} son cada uno, independientemente uno del otro, alquenilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo, dónde los radicales orgánicos R^{19F} y R^{25F} también pueden ser sustituidos por halógenos,

65 R^{20F}-R^{24F} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte

ES 2 312 629 T3

arilo o $\text{SiR}^{26\text{F}}_3$, donde los radicales orgánicos $\text{R}^{20\text{F}}-\text{R}^{24\text{F}}$ también pueden ser sustituidos por halógenos y dos radicales vecinales $\text{R}^{20\text{F}}-\text{R}^{24\text{F}}$ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros y

5 $\text{R}^{26\text{F}}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquilo-arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo y dos radicales $\text{R}^{26\text{F}}$ también se pueden unir para formar un anillo de cinco- o seis-miembros.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65