(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 682036 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )
C07F017/00 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1995.04.26

(30) *Prioridade:* 1994.05.13 DE 4416894

(43) *Data de publicação do pedido:* 1995.11.15

(45) *Data e BPI da concessão:* 2000.08.09

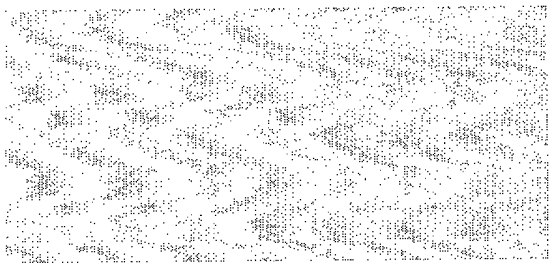
(73) *Titular(es):*
WITCO GMBH
ERNST-SCHERING-STRASSE 14 59192 BERGKAMEN DE

(72) *Inventor(es):*
RICHARD LISOWSKY, DR. DE

(74) *Mandatário(s):*
MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
RUA CASTILHO 201, 3° AND./ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A SÍNTESE DE MONO- E DIMETILMETALOCENOS E SUAS SOLUÇÕES ESPECIALMENTE PARA UTILIZAÇÃO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

(57) *Resumo:*



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3
Linha azul: 01 888 10 78
Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt

INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

# FOLHA DO RESUMO

| PAT. INV. | MOD. UTI. | MOD. IND. | DES. IND. | TOP. SEMIC. |
|---|---|---|---|---|
| [X] | [ ] | [ ] | [ ] | [ ] |
| | | N.º Objectos [ ] | N.º Desenhos [ ] | |

CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)

N.º 682036 (11) DATA DO PEDIDO ___/___/___ (22)

**REQUERENTE** (71)
(NOME E MORADA)
WITCO GMBH, alemã, industrial e comercial, com sede em Ernst-Schering-Strasse 14, 59192 Bergkamen, ALEMANHA

CÓDIGO POSTAL

**INVENTOR(ES) / AUTOR(ES)** (72)
DR. RICHARD LISOWSKY

**REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S)** (30)

| DATA DO PEDIDO | PAÍS DE ORIGEM | N.º DO PEDIDO |
|---|---|---|
| 13-05-94 | ALEMANHA | 4416894 |

FIGURA ( para interpretação do resumo)

COLAR FIGURA

**EPÍGRAFE** (54)
"PROCESSO PARA A SÍNTESE DE MONO- E DIMETILMETALOCENOS E SUAS SOLUÇÕES ESPECIALMENTE PARA UTILIZAÇÃO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS"

**RESUMO** (max: 150 palavras) (57)

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

SOCIEDADE TIPOGRÁFICA, S.A.

# DESCRIÇÃO

## "PROCESSO PARA A SÍNTESE DE MONO- E DIMETILMETALOCENOS E SUAS SOLUÇÕES ESPECIALMENTE PARA UTILIZAÇÃO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS"

A presente invenção refere-se a um processo aperfeiçoado para a preparação de complexos de metais de transição alquilados, especialmente mono- e dialquilmetalocenos e a um processo para a preparação de soluções desses compostos que são apropriadas directamente para a utilização na polimerização de olefinas.

Compostos de mono- especialmente de dialquilmetalocenos podem formar em combinação co-catalisadores especiais, como por exemplo aluminoxanos ou especialmente derivados de trifenilboro, derivados de tetrafenilborato e fluoretos de alquilalumínio, que formam sistemas catalisadores muito activos (J. Organomet. Chem. 1992, 434, C1 - C5, Organometallics 1991, 10, 3910; J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 2728; EP-A-0 522 581; EP-A-0 468 537.

Os processos até agora conhecidos na literatura para a preparação de compostos de mono- e dialquilmetaloceno (especialmente compostos dimetilados), nos quais são utilizados lítio-alquilos ou compostos de Grignard alquilados, possuem uma série de inconvenientes.

As sínteses são condicionados pela utilização de reagentes de Grignard metilados ou de metilo-lítio em dissolvente polar, como tipicamente éter dietílico ou tetra-hidrofurano. Estes dissolventes representam no entanto venenos do catalisador para utilização na polimerização de olefinas de modo que, depois da reacção dos metalocenos com os correspondentes agentes de alquilação, o dissolvente tem de ser eliminado completamente e o composto isolado sob a forma pura.

Além disso, os rendimentos das reacções para obtenção dos correspondentes derivados de alquilo varia fortemente de acordo com o metaloceno. ("Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds", D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, 1986, Ellis Horwood Limited, 145 - 180; "Organo-metallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium", P. C. Wailes, R. S. P. Coutrs e H. Wiegold, 1974, Academic Press, Ins., 92 - 97, 150 - 151, 185 - 187; Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Volume 10, Organo-Zirconium Compounds, 1973, Verlag Chemie - Weinheim/Bergstraβe, p. 54 - 58; Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Volume 11, Organo-Hafnium Compounds, 1973, Verlag Chemie - Weinheim/Bergstraβe, p. 12).

O objectivo da presente invenção foi portanto desenvolver um processo que elimina estes inconvenientes do estado da técnica e com o qual ou se podem preparar os compostos alquilados de metais de transição puros com elevados rendimentos directamente ou, até mesmo, sem passos adicionais de processamento se podem obter soluções dos compostos de metais de transição alquilados isentos de venenos de catalisador co-utilizáveis directamente na polimerização de olefinas.

Este objectivo foi atingido por reacção de compostos halogenados de metais de transição com trimetilalumínio e sais inorgânicos no seio de hidrocarbonetos.

É portanto objecto da invenção um processo para a preparação de compostos da fórmula geral (1)

$$(Q)_m\,(CpRa)\,(Cp'\,R'\,a')\,M\,(CH_3)_n X_{2-n} \qquad (1)$$

na qual

Cp = um radical ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo,

R, R' = grupos alquilo, fosfino, amino, alquiléter ou ariléter com $0 \leq a \leq 5$, $0 \leq a' \leq 5$

Cp' = um dos grupos Cp ou

Cp' = N com R' = radical alquilo ou arilo com a' = 1 e

Q = uma ponte com um membro ou vários membros

$$\left(R^1\text{-}Z\text{-}R^2\right)_b$$

entre Cp e Cp', em que $R^1$ e $R^2$ são iguais ou diferentes e significam um átomo de hidrogénio, um grupo $C_1$-$C_{10}$-alquilo, um grupo $C_6$-$C_{10}$-arilo e Z significa carbono, silício ou germânio com b = 1, 2 ou 3

M = Ti, Zr, Hf

X = halogéneo, especialmente Cl, Br e

n = 1 ou 2

m = 0 ou 1.

Os compostos de metais de transição halogenados co-utilizados de acordo com a presente invenção correspondem à fórmula geral (2)

$$(Q)_m\ (CpRa)\ (Cp'\ R'\ a')\ MX_2 \qquad (2)$$

na qual significam

Cp = um radical ciclopentadienilo, indenilo ou fluorenilo,

R, R' = grupos alquilo, fosfino, amino, alquiléter ou ariléter com $0 \leq a \leq 5$, $0 \leq a' \leq 5$

Cp' = um dos grupos Cp ou

Cp' = N com R' = radical alquilo ou arilo com a' = 1 e

Q = uma ponte com um ou vários membros

$$\left(R^1\text{-}Z\text{-}R^2\right)_b$$

entre Cp e Cp', em que $R^1$ e $R^2$ iguais ou diferentes significam um átomo de hidrogénio, um grupo $C_1$-$C_{10}$-alquilo, um grupo $C_6$-$C_{10}$-arilo e Z carbono, silício ou germânio com b = 1, 2 ou 3

M = Ti, Zr, Hf

X = halogéneo, especialmente Cl, Br e

m = 0 ou 1.

Estes compostos pertencem ao estado da técnica conhecido e são por exemplo descritos em "Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds", D. J. Cordin; M. F. Lappert; C. L. Raston, 1986, Ellis Horwood Ltd, 145 - 180; EP-A-0 576 970, EP-A-0 549 900, EP-A- 0 522 581, EP-A-0 519 237, EP-A-0 468 537, EP-A-0 420 436, EP-A-0 416 815, EP-A-0 302 424.

Estes compostos são introduzidos num dissolvente inerte, preferivelmente hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos.

Os hidrocarbonetos têm preferivelmente pontos de ebulição compreendidos entre 50 e 150°C, especialmente entre 70 - 120°C, como hexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno.

A esta mistura adiciona-se doseadamente com intensa agitação trimetilalumínio (TMA) à temperatura ambiente ou a temperatura elevada.

De acordo com o grau de substituição pretendido (composto de monometilo ou de dimetilo) a proporção molar de composto halogenado de metal de transição : TMA = 1 : 1,1 até 1 : 2,4. No caso dos compostos de dimetilo, os excessos não são críticos, mas no entanto devem manter-se mais pequenos possível tendo em atenção a economia do processo.

A mistura do composto halogenado de metal de transição e TMA é feita reagir sob intensa agitação a temperaturas de 20 - 120°C, preferivelmente 70 - 100°C. A estas temperaturas são suficientes tempos de reacção de 0,5 - 1,5 h.

A mistura reaccional é - eventualmente depois de arrefecimento até à temperatura ambiente - misturada com um fluoreto alcalino e/ou alcalinoterroso, de preferência NaF ou KF. Neste caso prefere-se a proporção de $F^-$ para TMA = 1 : 1.

Para a formação quantitativa do composto metálico de transição metilado, a reacção realiza-se vantajosamente durante 0,5 - 1,5 h a 70 - 100°C até ao fim.

Os complexos de fluoreto de alumínio insolúveis são separados por processos usuais como decantação, centrifugação, filtração.

O filtrado que contém os compostos de metal de transição metilado com elevada pureza e rendimentos pode ser utilizado sem posteriores processos de processamento directamente para a polimerização de olefinas.

Caso assim se pretenda, os compostos dos metais de transição metilados podem também ser isolados de acordo com os processos usuais.

Isto é esclarecido por meio dos seguintes exemplos. Todas as reacções se realizaram com exclusão de humidade e de $O_2$ em atmosfera de gás inerte.

**Exemplos**

**Exemplo 1**

a) Reacção de indenil$_2$Zr$Cl_2$ com TMA/KF em tolueno

20 g de indenil$_2$Zr$Cl_2$ (51 mmol) foram colocados em 250 ml de tolueno e misturados com 7,35 g de trimetilalumínio (102 mmoles) e aqueceram-se a 80°C.

Depois de 30 minutos, adicionaram-se 5,92 g de KF (102 mmoles) e aqueceram-se em refluxo durante 1 hora.

Depois filtrou-se a solução reaccional a quente e arrefeceu-se o filtrado a -20°C.

Por meio de filtração isolaram-se 14,2 g (79%) de indenil$_2$ZrMe$_2$.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$):
7,5 - 7,4 (m, 4H, aromático-H); 7,15 - 7,05 (m, 4H, aromático-H); 6,08 (d, 4H, $C_5H_2$);
5,95 (t, 2H, $C_5H$); -1,15 (s, 6H, $CH_3$)

Zr: determinado: 24,8 (calculado: 25,9%);
Gás de hidrólise: $CH_4$: determinado: 127 mL/g a p.t.n./g (calculado 127,4 mL a p.t.n./g)

**b)** Reacção de indenil$_2$Zr$Cl_2$ com KF/TMA em heptano

Realização análoga a 1 a), muito embora se tenha utilizado heptano em vez de tolueno. Obtiveram-se 14,75 (83%) de produto puro.

Zr: determinado: 25,1 (calculado: 25,9%);
Gás de hidrólise: $CH_4$: determinado: 127 mL/g a p.t.n./g (calculado 127,4 mL a p.t.n./g)

[1-H-NMR idêntico ao do em 1 a)]

**Exemplo 2**

Reacção de etileno-indenil$_2$Zr$Cl_2$ com KF/TMA

Colocaram-se 19,2 g de rac-etileno-indenil$_2$Zr$Cl_2$ (45,9 mmol) em 200 mL de heptano e misturaram-se com 7,35 g de trimetilalumínio (102 mmoles).

Depois de ½ h de refluxo, juntaram-se 5,92 g de KF (102 mmoles) e aqueceu-se a refluxo durante mais 1 ½.

Depois de filtração a quente, concentrou-se o filtrado a 50 mL e arrefeceu-se a -20°C.

Por meio de filtração foi possível finalmente isolar 15 g de etileno-indenil$_2$ZrMe$_2$ puro (86,5% da teoria).

Zr: determinado: 23,5 (calculado: 24,2%);
Gás de hidrólise: $CH_4$: determinado: 115 mL/g a p.t.n./g (calculado 118,6 mL a p.t.n./g)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$):
7,5 - 7,0 (m, 8H, $C_6H_4$); 6,55 (d, 2H, $C_5H$); 6,0 (d, 2H, $C_5H$);
3,4 - 3,1 (m, 4H, -$CH_2CH_2$-); 1,4 (s, 6H, $CH_3$)

**Exemplo 3**
Reacção de $Cp_2ZrCl_2$ com KF/TMA

Suspenderam-se 1,94 g de $Cp_2ZrCl_2$ (6,64 mmoles) em 10 mL de heptano e misturaram-se com 0,96 g de trimetilalumínio (13,8 mmoles) e aqueceu-se a refluxo durante ½ h. Depois da adição de 0,77 g de KF, aqueceu-se a refluxo durante 60 minutos.

Por meio de $^1$H-NMR, na solução detectou-se exclusivamente como metaloceno o composto pretendido $Cp_2ZrMe_2$.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$):
6,1 (s, 10H, $C_5H_5$), -0,4 (s, 6H, $CH_3$)

**Exemplo 4**
Reacção de n-butil$Cp_2ZrCl_2$ com KF/TMA

Adicionaram-se 1,94 g de n-butil$Cp_2ZrCl_2$ (4,8 mmoles) a 10 mL de heptano, misturaram-se com 0,7 g de trimetilalumínio (9,6 mmoles) e agitou-se a 80°C durante ½ h.

Em seguida, adicionaram-se 0,56 g de KF (9,6 mmoles) e aqueceu-se a refluxo novamente durante 1 h. Em seguida na solução o espectroscopia de $^1$H-NMR só se detectou como metaloceno o composto pretendido n-butil$Cp_2ZrMe_2$.

Não foram detectáveis nem a matéria prima n-butil$Cp_2ZrCl_2$ nem o produto intermediário n-butil$Cp_2ZrCl$ ($CH_3$).

$^1$H-NMR ($CDCl_3$):
5,95 - 5,9 (m, 4H, $C_5H_2$), 5,83 - 5,78 (m, 4H, $C_5H_2$)
2,45 (t, 4H, -$CH_2$-); 1,6 - 1,25 (m, 8H, -$CH_2$-$CH_2$-); 0,95 (t, 6H, $CH_3$);
- 0,5 (s, 6H, $CH_3$)

**Exemplo 5**
Reacção de 1,3-butilmetil$Cp_2ZrCl_2$

Realiza-se de maneira análoga à do Exemplo 4., no entanto com 2,1 g (4,8 mmoles) de 1,3-butilmetil$Cp_2ZrCl_2$.

Como composto metaloceno só foi possível de novo detectar-se exclusivamente o 1,3-butilmetil$Cp_2ZrMe_2$ pretendido.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$):
5,78 (t, 2H, $C_5H$); 5,52 (d, 4H, -$C_5H_2$); 2,4 - 2,15 (m, 4H, -$CH_2$-)
2,05 (s, 6H, $CH_3$); 1,6 - 1,3 (m, 8H, -$CH_2CH_2$-); 0,9 (t, 6H, $CH_3$)
- 0,53 (s, 6H, $CH_3$)

**Exemplo 6**
Reacção de $Me_2Si$ [ ($^t$BuN) ($Me_4Cp$) ] $TiCl_2$ com KF/TMA

Colocaram-se 2,38 g (6,4 mmoles) de $Me_2Si$ [ ($Me_4Cp$) (N$^t$Bu) ] $TiCl_2$ em 10 mL de heptano e misturaram-se à temperatura ambiente com 1 g de trimetilalumínio (13,8 mmoles).

Aqueceu-se a refluxo durante 30 minutos e em seguida misturou-se com 0,84 g de KF (13,8 mmoles) e aqueceu-se novamente a refluxo durante 30 minutos.

Em seguida, por meio de $^1$H-NMR na solução reaccional só é detectado exclusivamente o composto $Me_2Si$ [ ($Me_4Cp$) ($N^tBu$) ] $TiMe_2$.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$):
2,18 (s, 6H, $Me_2Cp$); 1,92 (s, 6H, $Me_2Cp$); 1,58 (s, 9H, t-butilN);
0,48 (s, 6H, $(H_2C)_2Si$); 0,18 (s, 6H, $(H_3C)_2Ti$)

**Exemplo 7**
Reacção de n-butil$Cp_2HfCl_2$ com KF/TMA

Colocaram-se 2,21 g de dicloreto de bis(n-butilciclopentadienilo)hafnio (4,49 mmoles) em 30 mL de heptano e misturou-se à temperatura ambiente com 1,76 mL de trimetilalumínio. Em seguida agitou-se a 90°C durante 30 minutos.

Seguidamente adicionaram-se 1,04 g de fluoreto de potássio (17,98 mmoles) e agitou-se durante mais 30 minutos a 90°C.

A espectroscopia de $^1$H-NMR detectou exclusivamente a presença do produto pretendido, bis(n-butilCp) $HfMe_2$ e de mais nenhum educto.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$):
5,85 (m, 4H, $H_2Cp$); 5,75 (m, 4H, $H_2Cp$); 2,45 (t, 4H, $-CH_2-$);
1,65 - 1,2 (m, 8H, $-CH_2-CH_2-$); 0,95 (t, 6H, $CH_3$); - 0,62 (s, 6H, $H_3C$-Ti)

**Exemplo 8**
Ensaio da reacção de indenil$_2ZrCl_2$ com LiCl/TMA

25 g de indenil$_2ZrCl_2$ (64 mmoles) foram colocados em 200 mL de heptano, misturadas com 25 mL de trimetilalumínio (255 mmoles) e aqueceu-se a refluxo durante 1 h.

Depois realizou-se a adição de 10,81 g de LiCl (255 mmoles) e aqueceu-se a refluxo novamente durante 1 hora.

Por meio de $^1$H-NMR não se conseguiu detectar qualquer formação do derivado de dimetilo pretendido.

**Exemplo 9**

Ensaio da reacção de indenil$_2$ZrCl$_2$ com ZnCl$_2$

Colocaram-se 2,7 g de indenil$_2$ZrCl$_2$ (7,5 mmoles) em 30 mL de heptano, misturaram-se com 2,7 mL de trimetilalumínio (28 mmoles) e aqueceu-se a refluxo durante 1 h.

Em seguida adicionaram-se 4,24 g de cloreto de zinco (28 mmoles) e aqueceu-se a refluxo durante 1 hora de novo.

Não foi possível detectar a formação de derivados de dimetilo por meio de $^1$H-NMR.

**Exemplo 10**

Ensaio da reacção de indenil$_2$ZrCl$_2$ com KCl/TMA

2,92 g de indenil$_2$ZrCl$_2$ (7,5 mmoles) foram colocados em 30 mL de heptano juntamente com 2,92 g de trimetilalumínio (30 mmoles) e aqueceu-se a refluxo durante 1 h.

Depois adicionaram-se 2,22 g de KCl (30 mmoles) e aqueceu-se a refluxo durante mais 2 h.

Não foi possível detectar a formação de indenil$_2$ZrMe$_2$ por meio de $^1$H-NMR.

**Exemplo 11**

Reacção de indenil$_2$ZrCl$_2$ com NaF/TMA

Colocaram-se 40 g de indenil$_2$ZrCl$_2$ (102 mmoles) em 400 mL de heptano e misturaram-se com 40 mL de trimetilalumínio (408 mmoles). Aqueceu-se a refluxo durante 1 hora.

Em seguida adicionaram-se 17,13 g de NaF (408 mmoles) e aqueceu-se a refluxo durante mais 2 horas.

Filtrou-se a quente a solução reaccional e arrefeceu-se a -20°C.

Foi possível isolar 9,91 g (27,5% da teoria) de indenil$_2$ZrCl ($CH_3$) puro.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$):

7,6 - 7,15 (m, 8H, $C_6H_4$); 6,2 - 6,05 (m, 6H, $C_5H_3$); -0,55 (s, 3H, $CH_3$)

**Exemplo 12**

Reacção de indenil$_2$Zr$Cl_2$ com KF/TMA (1 : 1)

Colocaram-se 50 g (128 mmoles) de indenil$_2$Zr$Cl_2$ em 500 mL de heptano e misturaram-se à temperatura ambiente com 12,6 mL (128 mmoles) de trimetilalumínio. Aqueceu-se a refluxo durante 1 hora.

Em seguida adicionaram-se 7,95 g (128 mmoles) de KF e aqueceu-se a refluxo durante mais 2 h.

Depois da filtração a quente para a separação dos sais insolúveis, arrefeceu-se o filtrado a -20°C.

Por meio da filtração foi possível isolar 31,8 g (71% da teoria) de indenil$_2$ZrCl ($CH_3$) puro.

$^1$H-NMR (idêntico ao do exemplo 11.)

**Exemplo de comparação**

**a)** Reacção de $Me_2Si$ [$Me_4Cp$) ($N^tBu$) ] $TiCl_2$ com TMA sem adição de KF.

Colocaram-se 2,4 g (6,5 mmoles) de $Me_2Si$ [$Me_4Cp$) ($N^tBu$) ] $TiCl_2$ em 10 mL de heptano e misturou-se com 1,92 g de trimetilalumínio. Em seguida arrefeceu-se a refluxo durante 1 hora.

Por meio de $^1$H-NMR foi em seguida possível detectar o composto monometilado em pequena quantidade (14%). No entanto, a solução consistia em pelo menos 86% do reagente utilizado a que corresponde o complexo de dicloreto de titânio. (Adicionou-se no entanto em seguida 1,55 g de KF e deixou-se reagir ainda durante mais 1 h a 80°C, de modo que se efectuou a formação quantitativa do dimetiltitanoceno).

b) Reacção separada de KF e trimetilalumínio antes de utilização de $Me_2Si$ [$Me_4Cp$) ($N^tBu$) ] $TiCl_2$ para a metilação.

Em 10 mL de heptano agitou-se durante ½ h a 90°C 0,46 g de KF (8 mmoles) e 0,8 mL (8 mmoles) de trimetilalumínio. À temperatura ambiente adicionaram-se 1,48 g de $Me_2Si$ [$Me_4Cp$) ($N^tBu$) ] $TiCl_2$ e agitou-se a 80°C durante 3 h.

Por meio de $^1$H-NMR, juntamente com o composto de partida (82%) só foi possível detectar o composto monometilado (18%).

c) Adição de KF a $Me_2Si$ [$Me_4Cp$) ($N^tBu$) ] $TiCl_2$.

Em 10 mL de heptano colocaram-se 0,96 g de KF (16,5 mmoles) e 2,04 g do composto de dicloreto de titânio e agitou-se a 80°C durante 1 h.

Não se detectou qualquer reacção (troca de Cl por F).

Lisboa, 31 AGO. 2000

Dra. Maria Silvina Ferreira
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-3.º E - 1070-051 LISBOA
Telefs. 213 851 339 - 213 854 613

## REIVINDICAÇÕES

**1.** Processo para a preparação de compostos de metais de transição metilados da fórmula geral (1)

$$(Q)_m\ (CpRa)\ (Cp'\ R'\ a')\ M\ (CH_3)_n X_{2-n} \qquad (1)$$

na qual

Cp = um radical ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo,

R, R' = grupos alquilo, fosfino, amino, alquiléter ou ariléter com $0 \leq a \leq 5$, $0 \leq a' \leq 5$

Cp' = um dos grupos Cp ou

Cp' = N com R' = radical alquilo ou arilo com a' = 1 e

Q = uma ponte de vários membros

$$\left|\ (R^1\text{-}Z\text{-}R^2)_b\ \right|$$

entre Cp e Cp', em que $R^1$ e $R^2$ são iguais ou diferentes e significam um átomo de hidrogénio, um grupo $C_1$-$C_{10}$-alquilo, um grupo $C_6$-$C_{10}$-arilo e Z significa carbono, silício ou germânio com b = 1, 2 ou 3

M = Ti, Zr, Hf

X = halogéneo, especialmente Cl, Br e

n = 1 ou 2

m = 0 ou 1,

caracterizado pelo facto de os compostos dos metais de transição halogenados num átomo de carbono estarem presentes conjuntamente com trimetilalumínio e eventualmente se fazer reagir a elevada temperatura e a solução reaccional ser em seguida misturada com um fluoreto alcalino e/ou alcalinoterroso e em seguida se separar o complexo de fluoreto de alumínio formado.

**2.** Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a reacção se realizar a temperaturas de 20 - 120°C.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a reacção se realizar no seio de hidrocarbonetos alifáticos eventualmente substituídos e hidrocarbonetos aromáticos eventualmente substituídos com o ponto de ebulição compreendido entre 50 e 150°C.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de como fluoretos, se utilizar NaF ou KF.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção molar de composto de metal de transição halogenado : trimetilalumínio : fluoreto = 1 : 1 : 1 no caso do composto de metal de transição monometilado e 1 : 2 : 2 no caso do composto de metal de transição dimetilado.

Lisboa, 31 AGO. 2000

Dra. Maria Silvina Ferreira
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-3.º E - 1070-051 LISBOA
Telefs. 213 851 339 - 213 854 613