



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 534**

51 Int. Cl.:
C07F 7/08 (2006.01)
C07C 7/00 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06829724 .1**
96 Fecha de presentación : **19.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1963339**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **Proceso para el reciclaje de derivados de ciclopentadienilo y preparación de metallocenos a partir de derivados de ciclopentadienilo sustituidos reciclados.**

30 Prioridad: **20.12.2005 DE 10 2005 061 326**
30.03.2006 US 787453 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.03.2010

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

72 Inventor/es: **Müller, Patrik;**
Jones, Robert L.;
Chevalier, Reynald;
Sidot, Christian y
Garcia, Valerie

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

ES 2 335 534 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

Proceso para el reciclaje de derivados de ciclopentadienilo y preparación de metalocenos a partir de derivados de ciclopentadienilo sustituidos reciclados.

La presente invención se relaciona con un proceso para reciclar derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I'), con un proceso para preparar metalocenos de la fórmula (III) a partir de derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') o a partir de derivados de bicciclopentadienilo que forman puente de la fórmula (II), en los cuales los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I), (I') o (II) que son utilizados han sido al menos parcialmente recuperados y purificados por medio de cromatografía líquido-sólido, y el uso de la cromatografía líquido-sólido para la purificación de derivados de ciclopentadienilo sustituidos reciclados de las fórmulas (I), (I') o (II).

En los pasados 15 años, la investigación y el desarrollo sobre el uso de compuestos orgánicos de metales de transición, en particular metalocenos, como componentes catalíticos para la polimerización y copolimerización de olefinas ha sido intensivamente buscados en universidades y en la industria con el objetivo de preparar poliolefinas a la medida. Actualmente, no solamente las poliolefinas con base en etileno, preparadas por medio de sistemas catalizadores de metaloceno sino también, en particular, las poliolefinas con base en propileno preparadas por medio de sistemas catalizadores de metaloceno, representan un segmento del mercado de crecimiento muy dinámico.

En la preparación de poliolefinas, en particular en la preparación de polipropilenos isotácticos, se utilizan metalocenos cuyos ligandos sustituidos de ciclopentadienilo se preparan en una variedad de formas de síntesis. La preparación de ligandos sustituidos de ciclopentadienilo está descrita, por ejemplo, en EP 0 576 970, WO 1998/40331, WO 1999/24446, WO 2001/47939, WO 2001/48034, WO 2002/092564, WO 2003/014107 o WO 2003/045964.

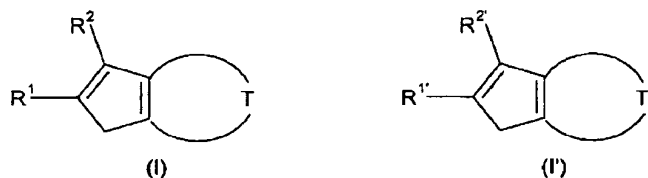
Los metalocenos que son utilizados para la preparación de polipropilenos isotácticos son usualmente metalocenos racémicos que forman puente, que tienen ligandos sustituidos de ciclopentadienilo preparados por medio de una síntesis complicada. En la síntesis de ansa-metalocenos racémicos, generalmente se obtienen estos junto con los meso-metalocenos no deseados que usualmente tienen que ser separados, de modo que parte del costoso ligando que no ha sido convertido en el metaloceno racémico deseado inevitablemente se pierde. Para minimizar la pérdida de los costosos materiales de partida, se han desarrollado diferentes métodos de diastereoselectivos de síntesis en los cuales la proporción del metaloceno racémico deseado es mayor que la proporción de la forma meso no deseada. Tales procesos racemoselectivos están descritos, por ejemplo, en WO 1999/15538 ó WO 2005/108408.

WO 2002/96920 describe un proceso para la purificación de metalocenos racémicos por medio de la remoción de los subproductos formados en el proceso de preparación, con al menos parte del ligando de bicciclopentadienilo que forma puente, que no ha sido convertido en el producto deseado, siendo recuperado de los filtrados por recristalización.

A pesar del progreso logrado hasta la fecha en la optimización de la síntesis de metaloceno con respecto al rendimiento del metaloceno deseado con base en los precursores del ligando utilizado, todavía existe la necesidad de mejorar el aspecto económico de las síntesis de metaloceno.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención fue descubrir un proceso ampliamente aplicable para la preparación de metalocenos que mejore el aspecto económico del proceso de preparación, comparado con los procesos del estado de la técnica.

Por lo tanto, hemos encontrado un proceso para reciclar derivados sustituidos de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I')



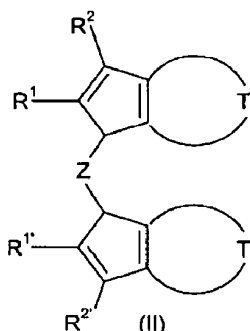
ES 2 335 534 T3

o derivados de bispentadienilo que forman puente de la fórmula (II)

5

10

15



donde

20

R^1 , $R^{1'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un radical orgánico que tienen de 1 a 40 átomos de carbono,

25

R^2 , $R^{2'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno o un radical orgánico que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,

o

30

R^1 con R^2 y/o $R^{1'}$ con $R^{2'}$ junto con los átomos que los conectan en cada caso forman un sistema de anillo monocíclico o policíclico, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 40 átomos de carbono y tiene un tamaño de anillo de 5 a 12 átomos y puede también incluir heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de los elementos Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se o Te,

35

T, T' son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo orgánico divalente que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y junto con el anillo de ciclopentadienilo en cada caso forman al menos un sistema de anillo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido que tiene un tamaño de anillo de 5 a 12 átomos, donde T y T' dentro del sistema de anillo fusionado al anillo de ciclopentadienilo pueden incluir los heteroátomos Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se o Te,

40

Z es un puente entre los dos ligandos sustituidos de ciclopentadienilo que consisten de un átomo divalente o un grupo divalente,

45

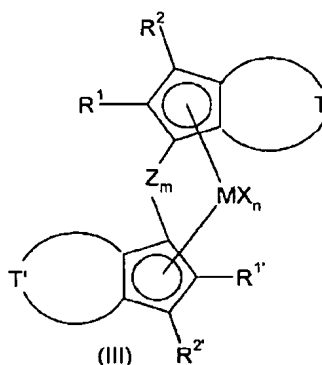
en donde los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') o los derivados de bispentadienilo que forman puente de la fórmula (II) que se utilizan en el proceso de preparación han sido al menos parcialmente recuperados de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración obtenidos en la preparación de metalocenos y/o en la preparación de ligandos de bispentadienilo que forman puente y posteriormente purificados por medio de cromatografía líquido-sólido.

50

Encontramos además un proceso para la preparación de metalocenos de la fórmula (III)

55

60



en donde

65

M es un elemento del grupo 3, 4, 5 ó 6 de la Tabla Periódica de los Elementos o los lantánidos, los radicales X son idénticos o diferentes y son cada uno un radical orgánico o inorgánico, con dos radicales X siendo también capaces de unirse entre sí,

ES 2 335 534 T3

n es 0, 1, 2 ó 3, y

m es 0 ó 1,

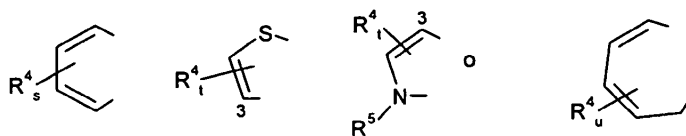
5 incluyendo el proceso para reciclar derivados sustituidos de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I'), o derivados de bisciclopentadienilo que forman puente de la fórmula (II).

10 Los radicales R^1 y $R^{1'}$ son idénticos o diferentes, preferiblemente diferentes, y son cada uno un radical orgánico que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, por ejemplo alquilo C_1-C_{40} , fluoroalquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , fluoroarilo C_6-C_{10} , arilalquilo, arilalqueno o alquilarilo que tienen de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 22, preferiblemente de 6 a 10, átomos de carbono en el radical arilo, o un radical heteroaromático C_2-C_{40} que tiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de los elementos O, N, S, P y Se, en particular O, N y S, y puede estar sustituido por otros radicales R^3 , en donde R^3 es un radical orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo alquilo C_1-C_{10} , preferiblemente C_1-C_4 , arilo, alquilarilo, arilalquilo, fluoroalquilo o fluoroarilo C_6-C_{15} , preferiblemente C_6-C_{10} , teniendo cada uno de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 18, preferiblemente de 6 a 10, átomos de carbono en el radical arilo, y una pluralidad de radicales R^3 pueden ser idénticos o diferentes. Se da preferencia a R^1 y $R^{1'}$ siendo idénticos o diferentes, preferiblemente diferentes, y siendo cada uno alquilo C_1-C_{10} tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-heptilo o n-octilo, preferiblemente metilo, etilo o isopropilo.

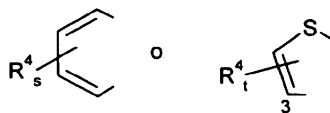
20 Los radicales R^2 y $R^{2'}$ son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, y son cada uno hidrógeno o un radical orgánico que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, por ejemplo alquilo C_1-C_{40} , fluoroalquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , fluoroarilo C_6-C_{10} , arilalquilo, arilalqueno o alquilarilo que tienen de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 22, preferiblemente de 6 a 10, átomos de carbono en el radical arilo, o un radical heteroaromático C_2-C_{40} que tiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de los elementos O, N, S, P y Se, en particular O, N y S, y puede estar sustituido por otros radicales R^3 , como se definió anteriormente y una pluralidad de radicales R^3 pueden ser idénticos o diferentes. R^2 y $R^{2'}$ son preferiblemente hidrógeno.

30 Como alternativa, R^1 con R^2 y/o $R^{1'}$ con $R^{2'}$ junto con los átomos que los conectan en cada caso forman un sistema de anillo monocíclico o policíclico, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 40 átomos de carbono y tiene un tamaño de anillo de 5 a 12, en particular de 5 a 7, átomos y puede también incluir heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de los elementos Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se o Te, preferiblemente Si, N, O o S, en particular S o N.

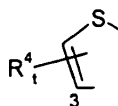
Los ejemplos de radicales unidos preferidos R^1/R^2 y/o $R^{1'}/R^{2'}$ son



45 preferiblemente



55 en particular



donde

65 los radicales R^4 son idénticos o diferentes, y son cada uno un radical orgánico que tiene de 1 a 40, preferiblemente de 1 a 20, átomos de carbono, por ejemplo un radical alquilo cíclico, ramificado o no ramificado C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_8 , un radical alqueno C_2-C_{20} , preferiblemente C_2-C_8 , un radical arilo C_6-C_{22} , preferiblemente C_6-C_{10} , un radical alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono en el radical alquilo

ES 2 335 534 T3

y de 6 a 22, preferiblemente de 6 a 10, átomos de carbono en el radical arilo, donde los radicales pueden también estar halogenados, o los radicales R^4 están sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, en particular radicales heterocíclicos aromáticos que tienen de 2 a 40, en particular de 4 a 20 átomos de carbono y pueden incluir al menos un heteroátomo que es preferiblemente seleccionado del grupo de elementos que consiste de O, N, S y P, en particular O, N y S,

R^5 es hidrógeno o es como se define para R^4 ,

o dos radicales adyacentes R^4 o R^4 con R^5 junto con los átomos que los conectan forman un sistema de anillo monocíclico o policíclico, sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 40 átomos de carbono y puede también incluir heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de los elementos Si, Ge, N, P, O, S, Se y Te, en particular N o S,

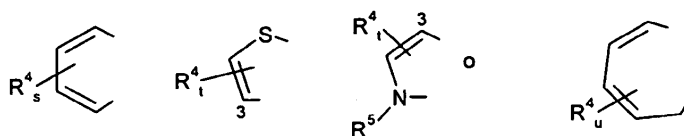
los índices s son idénticos o diferentes y son cada uno un número natural de 0 a 4, en particular de 0 a 3,

los índices t son idénticos o diferentes y son cada uno un número natural de 0 a 2, en particular de 1 ó 2, y

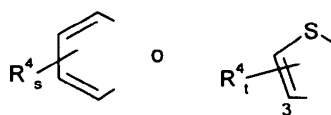
los índices u son idénticos o diferentes y son cada uno un número natural de 0 a 6, en particular 1.

T, T' son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, y son cada uno un grupo orgánico divalente que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y junto con el anillo de ciclopentadienilo forman al menos un sistema de anillo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido que tiene un tamaño de anillo de 5 a 12 átomos, en particular de 5 a 7 átomos, pudiendo T y T' dentro del sistema de anillo fusionado al anillo de ciclopentadienilo incluir los heteroátomos Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se o Te, preferiblemente Si, N, O o S, en particular S o N.

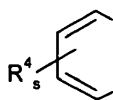
Los ejemplos de grupos orgánicos divalentes preferidos T o T' son



preferiblemente



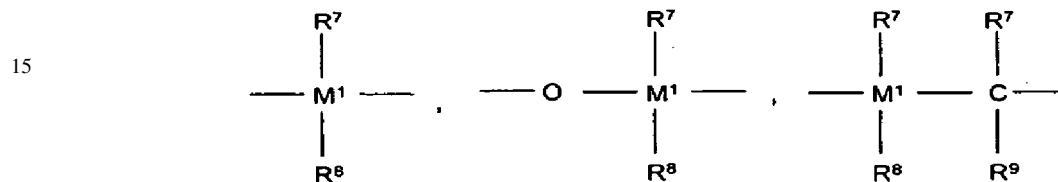
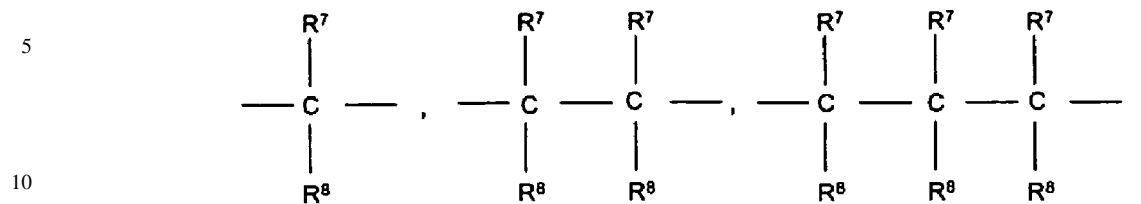
en particular



donde

R^4 , R^5 , s, t y u son como se definió anteriormente.

Z es un puente entre los dos anillos de ciclopentadienilo sustituidos que consisten de un átomo divalente o un grupo divalente. Ejemplos de Z son:



-B(R⁷)-, -B(NR⁷R⁸)-, -Al(R⁷)-, -O-, -S-, -S(O)-, -S((O)₂)-, -N(R⁷)-,
-C(O)-, -P(R⁷)- o -P(O)(R⁷)-,



en particular

donde

M¹ es silicio, germanio o estaño, preferiblemente silicio o germanio, particularmente preferiblemente silicio, y

R⁷, R⁸ y R⁹ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo trimetilsililo, un grupo alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente C₁-C₃, un grupo fluoroalquilo C₁-C₁₀, un grupo fluoroarilo C₆-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀, un grupo alcoxi C₁-C₁₀, preferiblemente C₁-C₃, un grupo alquilariloxi C₇-C₁₅, un grupo alqueno C₂-C₁₀, preferiblemente C₂-C₄, un grupo arilalquilo C₇-C₄₀, un grupo arilalqueno C₈-C₄₀ o un grupo alquilarilo C₇-C₄₀ o dos radicales adyacentes junto con los átomos que los conectan forman un anillo saturado o insaturado que tiene de 4 a 15 átomos de carbono.

Las modalidades preferidas de Z son los puentes:

dimetilsilanodiilo, metilfenilsilanodiilo, metil-tert-butilsilanodiilo, difenilsilanodiilo, dimetilgermanodiilo, en particular dimetilsilanodiilo.

M es un elemento del grupo 3, 4, 5 ó 6 de la Tabla Periódica de los Elementos o los lantánidos, preferiblemente un elemento del grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo titanio, circonio o hafnio, particularmente preferiblemente circonio o hafnio, en particular circonio.

Los radicales X son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, y son cada uno un radical orgánico o inorgánico, siendo posible también que dos radicales X estén unidos entre sí. En particular, X es halógeno, por ejemplo flúor, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₄, alqueno C₂-C₂₀, preferiblemente C₂-C₄, arilo C₆-C₂₂, preferiblemente C₆-C₁₀, un grupo alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 22, preferiblemente de 6 a 10, átomos de carbono en el radical arilo, -OR^d o -NR^dR^e, preferiblemente -OR^d o -NHR^d, siendo posible también que dos radicales X estén unidos entre sí, preferiblemente dos radicales -OR^d que, en particular, forman un radical 1,1'-di-2-fenóxido sustituido o no sustituido. Dos radicales X pueden formar también un ligando dieno sustituido o no sustituido, en particular un ligando 1,3-dieno. Los radicales R^d y R^e son alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente C₁-C₄, arilo, alquilarilo, arilalquilo, fluoroalquilo o fluoroarilo C₆-C₁₅, preferiblemente C₆-C₁₀, teniendo cada uno de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 22, preferiblemente de 6 a 10, átomos de carbono en el radical arilo, y R^e puede ser también hidrógeno. Se da preferencia muy particular a que X sea cloro o metilo, en particular cloro.

ES 2 335 534 T3

El índice n es 0, 1, 2 ó 3, con n+2 usualmente correspondiendo al número de oxidación de M, y en el caso de los elementos del grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, n es usualmente preferiblemente 2. Cuando M es cromo, n es preferiblemente 0 ó 1, en particular 0.

5 El índice m es 0 ó 1, preferiblemente 1.

En el proceso de preparación de la invención, se hace uso de derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') o derivados de bisciclopentadienilo que forman puente de la fórmula (II), en particular derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I'), que han sido al menos parcialmente recuperados de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración obtenidos en la preparación de metalocenos y/o en la preparación de ligandos de bisciclopentadienilo que forman puente y posteriormente purificados por medio de cromatografía líquido-sólido, con la proporción de lo recuperado, es decir, de los derivados de ciclopentadienilo reciclados de las fórmulas (I) y (I') o de los derivados de ciclopentadienilo que forman puente de la fórmula (II) en la síntesis de metaloceno, siendo preferiblemente al menos del 5%, preferiblemente al menos del 10%, particularmente preferiblemente al menos del 15 25%.

Los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') pueden tener un patrón de sustitución idéntico o diferente de acuerdo con la descripción anterior. El proceso de la invención se relaciona por lo tanto con la preparación de metalocenos que tienen dos ligandos idénticos de ciclopentadienilo o dos ligandos diferentes de ciclopentadienilo.

Además, los sustituyentes de acuerdo con la presente invención son, a menos que se lo restrinja más, definidos de la siguiente manera:

El término "radical orgánico que tiene de 1 a 40 átomos de carbono" como se lo utiliza en el texto presente se refiere a, por ejemplo, radicales alquilo C₁-C₄₀, radicales fluoroalquilo C₁-C₁₀, radicales alcoxi C₁-C₁₂, radicales heterocíclicos saturados C₃-C₂₀, radicales arilo C₆-C₄₀, radicales heteroaromáticos C₂-C₄₀, radicales fluoroarilo C₆-C₁₀, radicales ariloxi C₆-C₁₀, radicales trialquilsililo C₃-C₁₈, radicales alqueno C₂-C₂₀, radicales alquino C₂-C₂₀, radicales arilalquilo C₇-C₄₀ o radicales arilalqueno C₈-C₄₀. Se deriva en cada caso un radical orgánico a partir de un compuesto orgánico. Por lo tanto, el compuesto orgánico metanol puede en principio dar lugar a tres radicales orgánicos diferentes que tienen un átomo de carbono, a saber, metilo (H₃C-), metoxi (H₃CO-) e hidroximetilo (HOC (H₂)-).

El término "alquilo" como se lo utiliza en el texto presente abarca hidrocarburos saturados lineales o ramificados en forma unitaria o múltiple que pueden también ser cíclicos. Se da preferencia a alquilos C₁-C₁₈ tales como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, ciclopentilo, ciclohexilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, isohexilo, sec-butilo o tert-butilo.

El término "alqueno" como se lo utiliza en el texto presente abarca hidrocarburos lineales o ramificados en forma unitaria o múltiple que tienen uno o más enlaces dobles C-C, que pueden estar acumulados o ser alternantes.

El término "radical heterocíclico saturado" como se lo utiliza en el texto presente se refiere a, por ejemplo, radiales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, monocíclicos o policíclicos, en los cuales uno o más átomos de carbono, grupos CH y/o grupos CH₂ son reemplazados por heteroátomos preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de O, S, N y P. Los ejemplos preferidos de radicales heterocíclicos saturados sustituidos o no sustituidos son pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, tetrahidrotiofenilo y similares, y también derivados metil-, etil-, propil-, isopropil- y/o tert-butil sustituidos de los mismos.

El término "arilo" como se lo utiliza en el texto presente se refiere a, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos y opcionalmente también poliaromáticos fusionados que pueden ser monosustituidos o polisustituidos por alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₀ o lineales o ramificados o halógeno, en particular flúor. Los ejemplos preferidos de radicales arilo sustituidos y no sustituidos son, en particular, fenilo, pentafluorofenilo, 4-metilfenilo, 4-etilfenilo, 4-n-propilfenilo, 4-isopropilfenilo, 4-tert-butilfenilo, 4-metoxifenilo, 1-naftilo, 9-antrilo, 9-fenantrilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,5-di-tert-butilfenilo o 4-trifluorometilfenilo.

El término "radical heteroaromático" como se utiliza en el texto presente se refiere a, por ejemplo, radicales de hidrocarburos aromáticos en los cuales uno o más átomos de carbono son reemplazados por átomos de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre o combinaciones de los mismos. Estos pueden, como los radicales arilo, ser monosustituidos o polisustituidos por alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₀ lineal o ramificado o halógeno, en particular flúor. Los ejemplos preferidos son furilo, tienilo, pirrolilo, piridilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirimidinilo, pirazinilo y similares, y también derivados metil-, etil-, propil-, isopropil- y/o tert-butil sustituidos de los mismos.

El término "arilalquilo" como se utiliza en el texto presente se refiere a, por ejemplo, sustituyentes que contienen arilo cuyo radical arilo está enlazado a través de una cadena de alquilo al correspondiente resto de la molécula. Los ejemplos preferidos son bencilo, bencilo sustituido, fenetilo, fenetilo sustituido y similares.

Los términos fluoroalquilo y fluoroarilo significan que al menos un átomo de hidrógeno, preferiblemente más de uno y un máximo de todos los átomos de hidrógeno, del correspondiente sustituyente han sido reemplazados

ES 2 335 534 T3

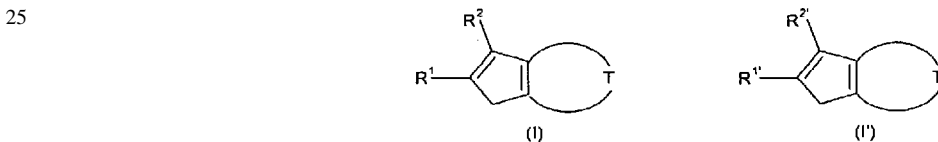
por átomos de flúor. Los ejemplos de sustituyentes que contienen flúor que son los preferidos de acuerdo con la invención son trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, pentafluorofenilo, 4-trifluorometilfenilo, 4-perfluoro-tert-butilfenilo y similares.

5 Se da preferencia a un proceso para la preparación de metalocenos de la fórmula (III) en el cual los metalocenos de la fórmula (III) forman puente, es decir, $m = 1$, en particular metalocenos que forman puente con silicio de los grupos 4 a 6, en particular el grupo 4, de la Tabla Periódica de los Elementos.

10 Se da preferencia particular a un proceso para la preparación de metalocenos de la fórmula (III) como se describió anteriormente en el cual se utilizan dos derivados de ciclopentadienilo sustituidos en forma diferente de las fórmulas (I) y (I') o un derivado de bisciclopentadienilo que forma puente de la fórmula (II) que tienen radicales ciclopentadienilo sustituidos en forma diferente.

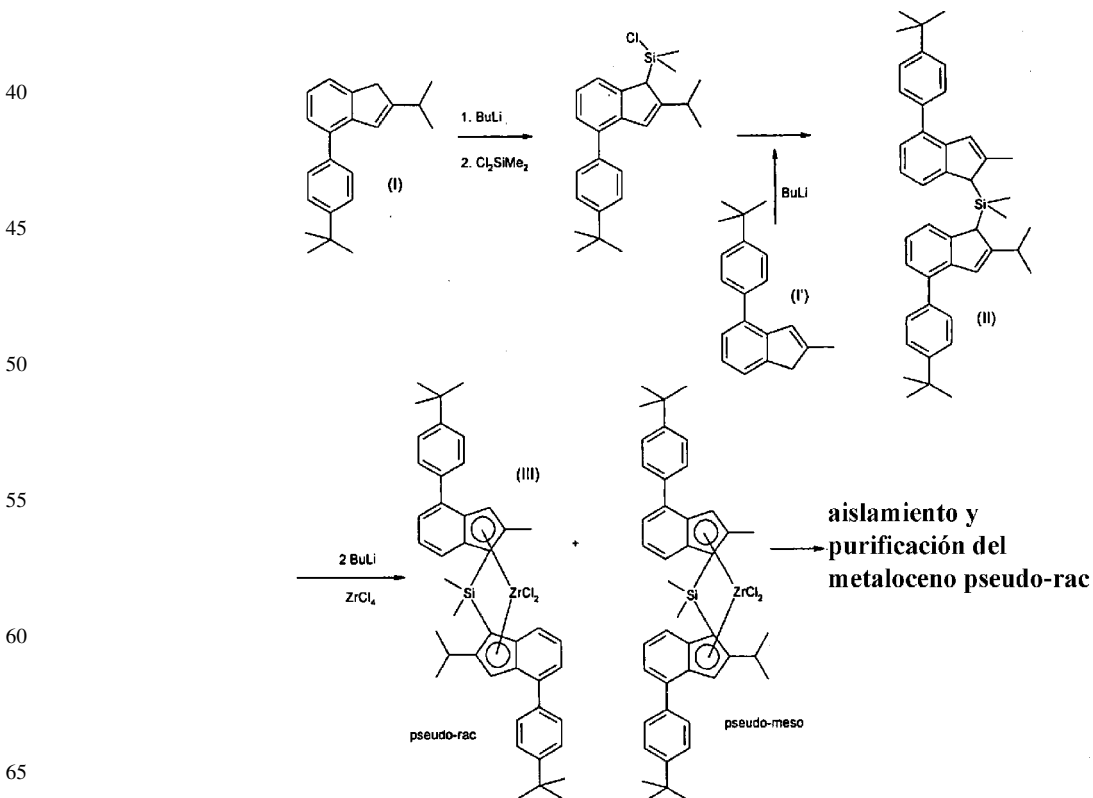
15 La síntesis de metalocenos de la fórmula (III) es conocida en principio y puede ser llevada a cabo, por ejemplo, por medio de métodos análogos a aquellos descritos en EP 0 574 597 o EP 0 704 454.

20 Es usual que reaccione una fuente adecuada de metal de transición, por ejemplo, tetracloruro de circonio, con los ligandos deseados, por ejemplo, dos equivalentes del ligando ciclopentadienilo en la forma de su sal de litio. Para sintetizar ansa-metalocenos, es decir metalocenos que tienen un ligando de bisciclopentadienilo que forma puente, se unen primero los radicales deseados de ciclopentadienilo entre sí y posteriormente reaccionan, usualmente después de una desprotonación previa, con la fuente de metal de transición. WO 2001/48034 y WO 2003/045964 describen, por ejemplo, la síntesis de metalocenos de bisciclopentadienilo que forman puente, que tienen dos radicales diferentes de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I')



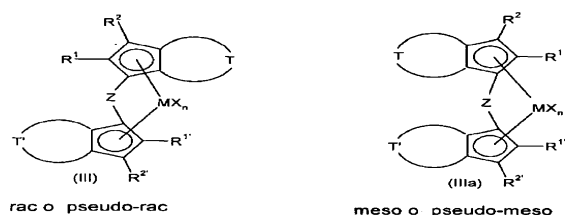
donde los índices son como se definió anteriormente.

35 El esquema de la síntesis anteriormente descrita se ilustra por medio del siguiente ejemplo, que sin embargo, no restringe la invención, de un metaloceno de la fórmula (III) utilizando dos derivados de ciclopentadienilo sustituidos en forma diferente de las fórmulas (I) y (I') en la síntesis



ES 2 335 534 T3

El proceso de la invención usualmente forma, como se mencionó al comienzo, no solamente los metallocenos racémicos deseados que forman puente de la fórmula (III) sino también los correspondientes compuestos meso, con los términos meso y rac haciendo referencia al arreglo tridimensional de los dos sistemas del anillo de ciclopentadienilo relacionados entre sí. Por ejemplo, en los casos en los cuales los dos radicales ciclopentadienilo sustituidos sobre el puente no son idénticos, no existe una forma rac que tenga simetría C_2 o una forma meso que tenga simetría C_s , pero en vez de eso existen únicamente compuestos diastereoméricos que tienen simetría C_1 . Cuando se utilizan estos compuestos diferentes de metalloceno diastereomérico que difieren entre sí en la disposición tridimensional de los diferentes sustituyentes, como componentes del catalizador en la polimerización del propileno, ellos se comportan, únicamente con base en la disposición tridimensional de los dos ligandos de ciclopentadienilo sustituidos relacionados entre sí, como el isómero racémico simétrico de C_2 (polipropileno isotáctico) o como el isómero meso simétrico de C_s (polipropileno atáctico) de un ansa-metaloceno que tiene dos ligandos ciclopentadienilo idénticamente sustituidos y pueden por lo tanto ser designados cada uno como una forma pseudo-rac o una forma pseudo-meso.



De ahora en adelante, la forma rac y pseudo-rac o la forma meso y pseudo-meso se denominan únicamente como forma rac y forma meso.

La separación de los diastereómeros, en particular el aislamiento y purificación de la forma rac, es conocida en principio.

En la síntesis del sistema de ligando que forma puente, en la preparación de la mezcla de metallocenos y finalmente en la purificación del isómero deseado de metalloceno, se obtienen filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración que incluyen a los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) o (I') o derivados de bispentadienilo que forman puente de la fórmula (II). Estas fracciones que incluyen materiales de partida y/o intermedios y que fueron hasta ahora usualmente descartados son sometidos, separadamente entre sí o después de haber sido combinados y/o después de etapas adicionales de elaboración tales como una reacción de eliminación de un puente, a cromatografía líquido-sólido con el propósito que obtener derivados purificados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I), (I') y/o (II) que son posteriormente reutilizados en el proceso de la invención para preparar metallocenos.

El método de cromatografía líquido-sólido es conocido en principio. Como fase estacionaria, es posible utilizar sólidos finamente divididos tanto orgánicos como inorgánicos tales como óxidos de aluminio, geles de sílice, silicatos de magnesio, tierra de diatomeas, carbón activado, celulosa, triacetato de celulosa o geles de sílice modificados con radicales orgánicos, en particular radiales hidrocarburo, conocidos como materiales de fase reversa. La escogencia de los solventes o las mezclas de solventes utilizados como fase líquida móvil en el método cromatográfico son conocidos en principio por aquellos capacitados en el arte y se pueden determinar por medio de unas pocos ensayos rutinarios de separación por cromatografía en capa delgada para el respectivo problema de separación.

Se introduce usualmente la fase estacionaria en columnas de separación, es decir, recipientes cilíndricos o tubos que frecuentemente incluyen vidrio o acero inoxidable y que tienen aberturas en ambos lados que usualmente tienen un diámetro menor que el diámetro interno de la columna misma. La fase móvil puede fluir a través de la fase sólida bajo la acción de la gravedad o con la ayuda de una presión superior a la atmosférica generada en forma deliberada.

Se da preferencia muy particular a un proceso para la preparación de metallocenos de la fórmula (III) como se describió anteriormente en el cual se utiliza un material en fase reversa como fase estacionaria en la purificación cromatográfica de los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') y/o sus isómeros con doble enlace o los derivados de bispentadienilo que forman puente de la fórmula (III) y/o sus isómeros con doble enlace, en particular en la purificación de los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') y/o sus isómeros con doble enlace. Los materiales en fase reversa se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo geles de sílice de extremo encapsulado LiChroprep RP-18 de Merck. La información básica sobre los geles de sílice en fase reversa se encuentra también en J. Chem. Educ. 1996, 73, A26.

Se da preferencia especial a un proceso para la preparación de metallocenos de la fórmula (III), en particular metallocenos que forman puente con silicio, como se describió anteriormente, en el cual los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') y/o sus isómeros con doble enlace son recuperados de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración obtenidos en la preparación de metallocenos y/o en la preparación de ligandos de bispentadienilo que forman puente, en particular que forman puente con silicio, sometiendo estos filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración, ya sea juntos o independientemente entre sí, preferiblemente juntos, a un tratamiento acuoso individual o múltiple, ácido o básico, en particular básico en el cual cualquiera de los

ES 2 335 534 T3

enlaces presentes entre los átomos de silicio para formación de puentes y los anillos de ciclopentadienilo se escinden, y posteriormente se aíslan, y si procede, se concentra la fase orgánica que contiene los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') y/o sus isómeros con doble enlace con el propósito de que ellos puedan ser purificados adicionalmente en la cromatografía líquido-sólido anteriormente descrita.

5

La Figura 1 muestra esquemáticamente un ejemplo de una modalidad preferida del proceso de la invención para la preparación de metallocenos que forman puente, en particular que forma puente con silicio, de la fórmula (III), en particular a partir de dos derivados de ciclopentadienilo sustituidos en forma diferente de las fórmulas (I) y (I').

10

A partir de los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I'), siendo los dos derivados de ciclopentadienilo idénticos o diferentes, en particular diferentes, se prepara un derivado de bisciclopentadienilo que forma puente con silicio de la fórmula (II) por medio de métodos conocidos. Por ejemplo, dos equivalentes de un anión de ciclopentadienilo reaccionan en una reacción para formar un puente con un reactivo apropiado para formación de puentes que contiene silicio, por ejemplo un diorganodichlorosilano tal como dimetildichlorosilano. Como alternativa, el anión de un derivado de ciclopentadienilo de la fórmula (I) reacciona primero con un reactivo apropiado para formación de puentes que contiene silicio, por ejemplo un diorganodichlorosilano tal como dimetildichlorosilano, para formar un derivado de monociclopentadienilo que incluye un grupo formador de puentes, por ejemplo un compuesto monocloromonociclopentadienildiorganosilano, y el segundo grupo saliente del grupo formador de puentes en este compuesto, por ejemplo el cloro, es posteriormente reemplazado por un radical ciclopentadienilo adicional que es generado por desprotonación de un derivado de ciclopentadienilo de la fórmula (I') y puede ser diferente del primer radical de ciclopentadienilo para producir el compuesto deseado de ciclopentadienilo no cargado que forma puente de la fórmula (II). En el aislamiento y purificación del derivado de bisciclopentadienilo de la fórmula (II), se obtienen usualmente el filtrado 0.

15

20

25

En la siguiente etapa, el derivado de bisciclopentadienilo de la fórmula (II) es usualmente doblemente desprotonado por medio de una base fuerte y posteriormente reacciona directamente o después de aislamiento previo con un compuesto adecuado de metal de transición tal como tetracloruro de circonio o una de las fuentes modificadas de metal de transición selectivas para rac descritas en WO 1999/15538, WO 2000/31091 o WO 20051108408 para producir un metalloceno de la fórmula (III).

30

Las bases fuertes que pueden ser utilizadas para desprotonación de los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') o el derivado de bisciclopentadienilo de la fórmula (II) son, por ejemplo, compuestos organometálicos o hidruros metálicos, preferiblemente compuestos que incluyen un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Las bases preferidas son compuestos de organolitio u organomagnesio tales como metillitio, n-butillitio, sec-butillitio n-butiln-octilmagnesio o dibutilmagnesio, en particular n-butillitio o metillitio.

35

La desprotonación de los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') o el derivado de bisciclopentadienilo de la fórmula (II) es usualmente llevada a cabo en el rango de temperatura desde -78°C hasta 110°C, preferiblemente desde 0°C hasta 80°C y particularmente preferiblemente desde 20°C hasta 70°C. Los solventes inertes adecuados en los cuales se puede llevar a cabo la desprotonación de los derivados de ciclopentadienilo por medio de bases fuertes son hidrocarburos alifáticos o aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, cumeno, decalina, tetralina, pentano, hexano, ciclohexano, heptano o éteres tales como éter dietílico, di-n-butil éter, tert-butil metil éter (MTBE), tetrahidrofurano (THF), 1,2-dimetoxietano (DME), anisol, triglimer, dioxano y también cualquier mezcla de estos. Se da preferencia a los solventes o mezclas de solventes en los cuales se puede llevar a cabo igualmente directamente la preparación de los complejos de metalloceno de la fórmula (III).

40

45

Después de la reacción del bisanión bisciclopentadienilo con un compuesto de metal de transición que soporta dos grupos salientes, por ejemplo tetracloruro de circonio, se puede obtener directamente una suspensión en la cual esté presente el metalloceno de la fórmula (III) como un sólido, como se describe, por ejemplo, en EP 0 576 970 o en EP 0 574 597. El sólido que contiene al producto es aislado luego por medio de filtración y se obtiene un filtrado adicional 1, que puede ser combinado con el filtrado 0.

50

En una purificación adicional del metalloceno de la fórmula (III) por remoción de sales tales como cloruro de litio o cloruro de magnesio y remoción de isómeros indeseables de metalloceno, en particular la forma meso, se obtienen residuos adicionales que son denominados como filtrado 2. Se lleva a cabo preferiblemente la purificación por medio de un método como el descrito en EP 0 780 396. Como alternativa, se puede separar el metalloceno de la sal por medio de extracción con un solvente orgánico, por ejemplo cloruro de metileno, y liberarlo de subproductos indeseables adicionales por medio de cristalización y obtenerlo en forma purificada. En todos los casos, se obtienen filtrados además de los metallocenos aislados de la fórmula (III).

55

Los filtrados 0, 1 y 2 se combinan preferiblemente y se los trata con un ácido o una base acuosa, en particular una base acuosa, para escindir el enlace de carbono del ciclopentadienilo con el silicio. La reacción de la escisión se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura desde 0°C hasta 200°C, particularmente preferiblemente desde 20°C hasta 150°C, en particular desde 50°C hasta 110°C. Se puede llevar a cabo la reacción a presión atmosférica o bajo una presión superior a la atmosférica.

60

Las bases adecuadas son, en particular, hidróxido de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalinotérreo.

ES 2 335 534 T3

Se da preferencia al uso de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en particular hidróxido de sodio. La adición de catalizadores de transferencia de fase tales como sales de tetralquilamonio o éteres en corona tales como 18-corona-6 pueden ayudar a acelerar la reacción de escisión.

5 La proporción molar del ligando que forma puente, en particular el ligando que forma puente con silicio, con relación al hidróxido es usualmente de 1:0 hasta 1:100, preferiblemente de 1:1 hasta 1:20, en particular 1:2 hasta 1:10.

La presencia de diferentes solventes orgánicos en la mezcla de reacción no tiene problemas, en tanto que estos solventes sean inertes con relación a los reactivos y a los productos deseados, por ejemplo los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I'), bajo las condiciones de la reacción.

Después de llevar a cabo la reacción de escisión, se neutraliza la mezcla de la reacción o se la hace ligeramente ácida, se separa la fase acuosa y se la descarta, y la fase orgánica, que incluye derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I'), se las seca si es conveniente, por ejemplo por medio de sulfato de magnesio, y posteriormente se
15 la concentra hasta el grado que sea necesario para la posterior purificación cromatográfica. La cromatografía es, como se describió anteriormente, una cromatografía líquido-sólido.

Los derivados de ciclopentadienilo recuperados y purificados de las fórmulas (I) y (I') son generalmente reutilizados junto con las cantidades necesarias apropiadas de derivados de ciclopentadienilo recientemente preparados de las fórmulas (I) y (I') en la preparación renovada de un metaloceno de la fórmula (III).

La presente invención proporciona además un proceso para la recuperación de derivados de ciclopentadienilo de la fórmula (I) como se describió anteriormente, a partir de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de la elaboración obtenidos en la preparación de metalocenos que forman puente con silicio y/o en la preparación
25 de ligandos de bisciclopentadienilo que forman puente con silicio utilizando tales derivados de ciclopentadienilo, en donde estos filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de la elaboración, ya sea juntos o independientemente entre sí, preferiblemente juntos son sometidos a un tratamiento acuoso individual o múltiple, ácido o básico, en particular básico, en el cual los enlaces entre los átomos de silicio para formación de puentes y los anillos de ciclopentadienilo se escinden, y posteriormente se aíslan, y si procede, se concentra la fase orgánica que contiene los derivados
30 de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') con el propósito de que ellos puedan ser purificados adicionalmente en la cromatografía líquido-sólido.

La presente invención proporciona además el uso de derivados reciclados de ciclopentadienilo sustituidos de las fórmulas (I) y (I') o derivados de bisciclopentadienilo que forman puentes de la fórmula (II), como se describió
35 anteriormente, que han sido purificados por medio de cromatografía líquido-sólido en la síntesis de metalocenos, en particular metalocenos de la fórmula (III), en donde los derivados sustituidos de ciclopentadienilo son recuperados de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de la elaboración obtenidos en la preparación de metalocenos y/o en la preparación de ligandos de bisciclopentadienilo que forman puente.

La presente invención permite además el uso de cromatografía líquido-sólido, en particular cromatografía líquido-sólido utilizando materiales en fase reversa como fase estacionaria para purificación de los derivados de ciclopentadienilo sustituidos de las fórmulas (I) y (I') o derivados de bisciclopentadienilo que forman puentes de la fórmula
40 (II), como se describió anteriormente, para la preparación de metalocenos, en particular de metalocenos de la fórmula (III), en donde los derivados sustituidos de ciclopentadienilo que van a ser purificados son recuperados de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de la elaboración obtenidos en la preparación de metalocenos y/o en la preparación de ligandos de bisciclopentadienilo que forman puentes.

Los metalocenos de la fórmula (III) preparados por medio del proceso de la invención pueden ser utilizados junto con cocatalizadores adecuados y, si procede, materiales adecuados de soporte como constituyentes de un sistema
50 catalizador para la polimerización de olefinas.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos que no restringen, sin embargo, el alcance de la invención.

55 Ejemplos

General

La síntesis y la manipulación de compuestos organometálicos fue llevada a cabo con exclusión del aire y de la
60 humedad (caja de guantes y técnica de Schlenk).

2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno y 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno fueron preparados por medio de métodos análogos a aquellos descritos en WO 9840331 y en WO 0148034.

65

ES 2 335 534 T3

Ejemplo 1

Síntesis de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-inden)(2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno)(1)

5 a) *Preparación de 2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenildimetilclorosilano (1a)*

Se añadieron 7,4 ml (61 mmoles) de dimetildiclorosilano (DMDCS) a -40°C a una solución de 2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)indenillitio que había sido obtenida por reacción de 5,84 g (20,1 mmoles) de 2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno disuelto en 50 ml de tolueno y 2,57 ml (40 mmoles) de tetrahidrofurano (THF) con 8,65 ml (23,1 mmoles) de n-butillitio (2,68 M en tolueno). Se agitó la mezcla de reacción durante la noche a temperatura ambiente. Se destilaron luego el exceso de DMDCS y THF bajo condiciones de presión reducida y se filtró el cloruro de litio con la ayuda de una frita filtrante de vidrio. Esto produjo 7,7 g (20,1 mmoles) de (1a) en 20 g de tolueno.

15 b) *Preparación de 2-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-inden)(2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno)(1)*

Se desprotonaron 4,85 g (18,5 mmoles) de 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno disueltos en 45 g de tolueno y 3 ml (37 mmoles) de THF por medio de 6,93 ml (18,5 mmoles) de n-butillitio (2,68 M en tolueno) a 45°C. Se agitó la mezcla de reacción a 45°C durante 1 hora, y se añadió posteriormente la solución de 7,7 g (20,1 mmoles) de (1a) en 20 g de tolueno preparado en el ejemplo 1a). Se agitó la mezcla de reacción a 60°C durante 3 horas y se la apago por medio de la adición de 100 g de agua. Después de la elaboración habitual, se evaporó la fase orgánica a presión reducida y se cristalizó el aceite obtenido (12 g, mezcla de ligando (1), los dos indenos utilizados y algunas impurezas) después de la adición de 30 g de metanol con agitación vigorosa. La filtración, el lavado de la torta del filtro con una pequeña cantidad de metanol y el secado produjeron 7,2 g de (1) (rendimiento: 65%). Se evaporó parcialmente el filtrado y se enfrió a 0°C. Después de la filtración, se aisló una segunda porción del cristal del ligando (1) (0,9 g) (rendimiento total: 72%). Se utilizó el filtrado que contenía metanol (15 g del filtrado 0) como se muestra en el esquema de la figura 1 para la "neutralización" del filtrado 1 obtenido en la preparación del producto crudo de metaloceno.

El análisis por HPLC del filtrado 0 indica la siguiente composición:

30	2-Metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno	= 5,6% en peso → 0,84 g (3,2 mmoles)
	2-Isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno	= 9,7% en peso → 1,45 g (5 mmoles)
35	Ligando (1)	= 5% en peso → 0,75 g (1,23 mmoles)

Ejemplo 2

40 *Síntesis de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenil)(2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenil)circonio (2)*

a) *Preparación de la mezcla de complejos rac/meso (2a)*

45 Se añadieron 8,32 g (26 mmoles) de n-butillitio (20% en peso en tolueno) a temperatura ambiente a una solución de 8,0 g (13,1 mmoles) del ligando (1) en 100 g de tolueno y 4,5 g de THF bajo un gas protector (atmósfera de nitrógeno). Se agitó la mezcla de reacción a 80°C durante 2 horas y posteriormente se enfrió a 25°C. Se añadió una suspensión de 3,33 g (14,3 mmoles) de tetracloruro de circonio en 6 g de tolueno a esta solución del ligando desprotonado (1). Esto dió como resultado un aumento de la temperatura hasta 45°C. Se agitó la mezcla de reacción a 45°C durante 2 horas, 50 y después de que había sido enfriada la suspensión formada a temperatura ambiente, se filtró la suspensión a través de un filtro invertible de frita de vidrio. La torta del filtro, una mezcla de cloruro de litio y metaloceno, fue lavada dos veces con un total de 10 g de tolueno.

Se evaporó el filtrado hasta un volumen aproximadamente de 25 ml aproximadamente a 48°C a presión reducida. 55 Cristalizó una segunda fracción de metaloceno a partir de la solución. Después de la filtración y el lavado de la segunda fracción con 4 g de tolueno, se combinaron las dos fracciones aisladas del metaloceno y se secó a presión reducida. El rendimiento total del metaloceno que contenía producto crudo (2a) fue de 8,1 g.

60 El filtrado 0 que contenía metanol del ejemplo 1 fue combinado con los filtrados del ejemplo 2a) (filtrado 1), dando como resultado la destrucción de cualquier butillitio residual presente en el filtrado 1.

b) *Purificación de (2a) para producir dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenil)(2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenil)circonio (2)*

65 Se suspendieron 8,1 g de producto crudo (2a) en una mezcla de solventes que contenía 64,31 g de acetona, 17,66 g de agua, 0,49 g de THF y 8,75 g de tolueno a 15°C y después de 5 minutos se determinó la proporción de rac/meso en ese momento por medio de RMN de ¹H. Se calentó luego la suspensión a 20°C y se monitoreó el cambio en la proporción de rac/meso por medio de espectroscopía de RMN de ¹H. Después de 2,5 horas a 20°C, la proporción de

ES 2 335 534 T3

rac/meso fue superior a 20. Se filtró la suspensión a través de un filtro invertible de fritada de vidrio. Se lavó la torta del filtro cuatro veces con un total de 15 g de tolueno y se secó en una corriente de nitrógeno.

5 Se suspendió el metalloceno aislado en 25 g de tolueno a 25°C y después de agitar durante dos horas fue aislado nuevamente por filtración y secado a presión reducida. El rendimiento de metalloceno puro (2) fue de 2,3 g (22,8%).

Se combinaron todos los filtrados obtenidos en el ejemplo 2b) para formar el filtrado 2 (ver la Fig 1). Se obtuvieron 190 g del filtrado 2.

10

Ejemplo 3

Elaboración de los filtrados combinados

15 Se añadieron 2,62 g (65,5 mmoles) de polvo de hidróxido de sodio a los filtrados combinados (filtrado 0, filtrado 1 y filtrado 2) a partir de los ejemplos 1, 2a y 2b. Se sometió a reflujo la mezcla de la reacción durante 3 horas. Se aciduló posteriormente la mezcla de la reacción con 50,4 g de ácido sulfúrico acuoso al 20% (102,8 mmoles). Después de la separación de fases, se lavó la fase orgánica con 40 g de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y posteriormente se la concentró. Esto produjo 9,2 g de un aceite viscoso.

20

Análisis por HPLC: 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno: 40,2% => 3,7 g (14,1 mmoles)

2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno 49,5% => 4,55 g (15,7 mmoles)

25 Se fraccionó el aceite viscoso por medio de HPLC preparativa (columna cromatográfica en fase reversa; 120 g de SiO₂ de extremo encapsulado C18; acetonitrilo/agua (80/20); condiciones de elución sin gradiente (isocráticas); detector UV (235 nm)).

Se recolectaron tres fracciones:

30

1) 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno puro

2) mezcla de los indenos

35

3) 2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno puro

La remoción de los solventes produjo 2,73 g de 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno puro (74%), 2,5 g de 2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno puro (55%) y 3,5 g de la fracción mezclada que incluía aproximadamente 30% de 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno y aproximadamente 70% de 2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno. Se utilizaron los indenos puros recuperados para la preparación renovada del ligando que forma puente (1) en una forma análoga al ejemplo 1.

40

Ejemplo 4

45

Síntesis de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-inden)(2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil))-1-indeno) (1) utilizando los indenos recuperados en el ejemplo 3

50 Utilizando un método análogo al del ejemplo 1, se preparó el ligando (1) a partir de 5,85 g de 2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno (2,4 g del indeno recuperado a partir del ejemplo 3 y 3,45 g del indeno a partir de una síntesis reciente) y 4,85 g de 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno (2,25 g de indeno recuperado a partir del ejemplo 3 y 2,6 g de indeno a partir de una síntesis reciente). La elaboración y la cristalización produjeron 8,2 g del ligando (1).

55 Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

60

Documentos de patente citados en la descripción

- EP 0576970 A [0003] [0046]
- WO 2005108408 A [0004]
- WO 199840331 A [0003]
- WO 200296920 A [0005]
- WO 199924446 A [0003]
- EP 0574597 A [0035] [0046]

65

ES 2 335 534 T3

- WO 200147939 A [0003]
- WO 200148034 A [0003] [0036]
- WO 2002092564 A [0003]
- WO 2003014107 A [0003]
- WO 2003045964 A [0003] [0036]
- WO 199915538 A [0004] [0046]
- EP 0704454 A [0035]
- WO 200031091 A [0046]
- WO 20051108408 A [0046]
- EP 0780396 A [0046]
- WO 9840331 A [0053]
- WO 0148034 A [0053]

Literatura citada en la descripción que no es de patente

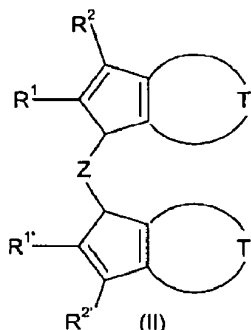
- *J. Chem. Educ.*, 1996, vol. 73, A26 [0043]

REIVINDICACIONES

1. Proceso para reciclar derivados de ciclopentadienilo sustituido de las fórmulas (I) y (I')



o derivados de bisciclopentadienilo que forman puente de la fórmula (II)



donde

R¹, R^{1'} son idénticos o diferentes y son cada uno un radical orgánico que tienen de 1 a 40 átomos de carbono,

R², R^{2'} son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno o un radical orgánico que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, o

R¹ con R² y/o R^{1'} con R^{2'} junto con los átomos que los conectan en cada caso forman un sistema de anillo monocíclico o policíclico, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 40 átomos de carbono y tiene un tamaño de anillo de 5 a 12 átomos y puede también incluir heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de los elementos Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se o Te,

T, T' son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo orgánico divalente que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y junto con el anillo de ciclopentadienilo en cada caso forman al menos un sistema de anillo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido que tiene un tamaño de anillo de 5 a 12 átomos, donde T y T' dentro del sistema de anillo fusionado al anillo de ciclopentadienilo pueden incluir los heteroátomos Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se o Te,

Z es un puente entre los dos ligandos sustituidos de ciclopentadienilo que consisten de un átomo divalente o un grupo divalente, que incluye las etapas de

(1) la recuperación de los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') o los derivados de bisciclopentadienilo que forman puente de la fórmula (II) a partir de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración obtenidos en la preparación de metallocenos y/o en la preparación de ligandos de bisciclopentadienilo que forman puente y

(2) posteriormente someter los productos obtenidos en la etapa (1) a cromatografía líquido-sólido.

2. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde en la etapa (1), los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración ya sea juntos o en forma independiente entre sí, son sometidos a un tratamiento acuoso individual o múltiple, ácido o básico, en el cual se escinden los enlaces entre los átomos de silicio para formación de puentes y los anillos de ciclopentadienilo, y posteriormente se aíslan, y si procede, se concentra la fase orgánica que contiene los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I').

ES 2 335 534 T3

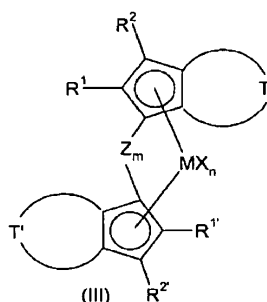
3. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1 ó 2, en donde los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración que contienen una mezcla de dos derivados de ciclopentadienilo sustituidos en forma diferente de las fórmulas (I) y (I') o un derivado de bisciclopentadienilo que forma puente de la fórmula (II) que tiene radicales ciclopentadienilo sustituidos en forma diferente, como se define en la reivindicación 1, son utilizados en la etapa (1).

4. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde se utiliza un material en fase reversa como fase estacionaria en la purificación cromatográfica de los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') o los derivados de bisciclopentadienilo que forman puente de la fórmula (II).

5. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') son recuperados de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración obtenidos en la preparación de metalocenos y/o en la preparación de ligandos de bisciclopentadienilo que forman puente sometiendo estos filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de elaboración, ya sea juntos o independientemente entre sí, a un tratamiento acuoso individual o múltiple, ácido o básico, en el cual cualquiera de los enlaces presentes entre los átomos de silicio para formación de puentes y los anillos de ciclopentadienilo se escinden, y posteriormente se aíslan, y si procede, se concentra la fase orgánica que contiene los derivados de ciclopentadienilo de las fórmulas (I) y (I') con el propósito de que ellos puedan ser purificados adicionalmente en la cromatografía líquido-sólido.

6. El uso de cromatografía líquido-sólido para la purificación de derivados de ciclopentadienilo sustituido de las fórmulas (I) y (I') o los derivados de bisciclopentadienilo que forman puente de la fórmula (II), como se define en la reivindicación 1, para la preparación de metalocenos, en donde los derivados de ciclopentadienilo sustituidos que van a ser purificados son recuperados de los filtrados, licores madre, residuos de reacción y/o residuos de la elaboración obtenidos en la preparación de metalocenos y/o en la preparación de ligandos de bisciclopentadienilo que forman puentes.

7. Un proceso para la preparación de metalocenos de la fórmula (III)



en donde

M es un elemento del grupo 3, 4, 5 ó 6 de la Tabla Periódica de los Elementos o los lantánidos,

los radicales X son idénticos o diferentes y son cada uno un radical orgánico o inorgánico, con dos radicales X siendo también capaces de unirse entre sí,

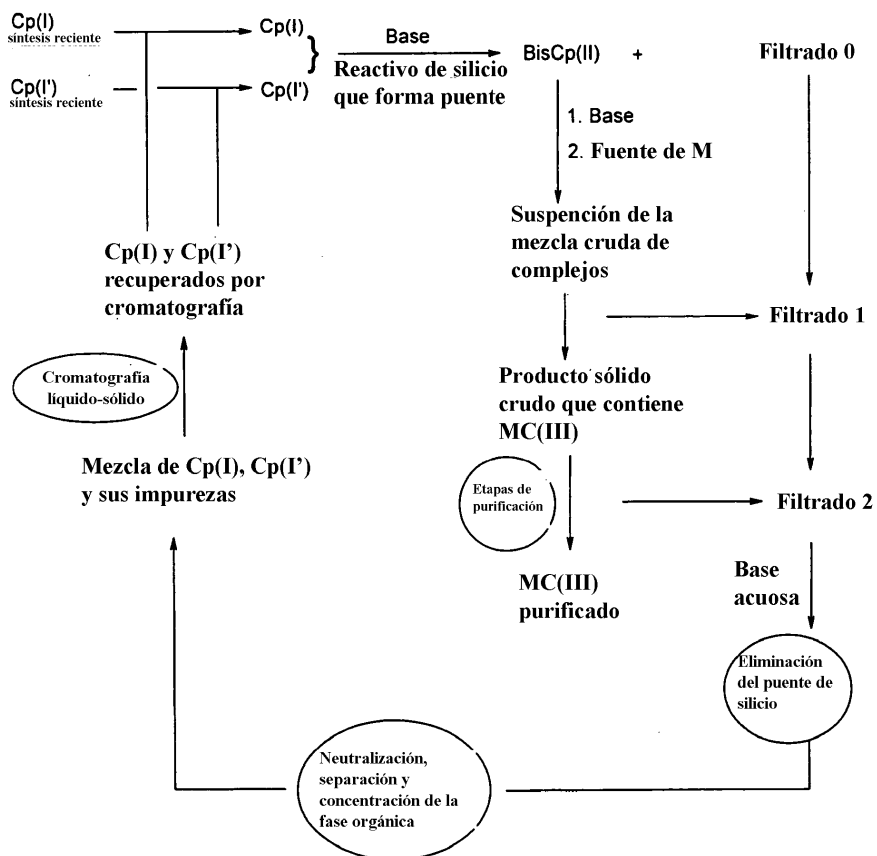
n es 0, 1, 2 ó 3, y

m es 0 ó 1,

incluyendo el proceso de reciclado de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El proceso de acuerdo a la reivindicación 7, en donde se unen los metalocenos a través de puentes, en particular metalocenos que forman puentes con silicio de los grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

FIG 1



- Cp(I): Derivado de ciclopentadienilo de la fórmula (I)
 Cp(I'): Derivado de ciclopentadienilo de la fórmula (I')
 BisCp(II): Derivado de bisciclopentadienilo de la fórmula (II)
 MC(III): Metaloceno que forma puente de silicio de la fórmula (III)
 Fuente de M: Compuesto de metal de transición que tiene dos grupos salientes que pueden ser reemplazados por radicales ciclopentadienilo