

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 627**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2012 E 12189120 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2722344**

54 Título: **Procedimiento de polimerización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.07.2017**

73 Titular/es:  
**BOREALIS AG (100.0%)  
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:  
**CASTRO, PASCAL;  
KALLIO, KALLE;  
HUHTANEN, LAURI;  
VIRKKUNEN, VILLE y  
AJELLAL, NOUREDDINE**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 622 627 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

## Procedimiento de polimerización

5 Está invención se relaciona con la polimerización de propileno, en particular para la polimerización de homopolímeros de propileno que usan un catalizador que comprende un complejo de metaloceno junto con un aluminoxano y un cocatalizador en base a boro. El catalizador está en forma sólida pero es libre de un vehículo externo. Esta combinación permite notablemente la formación de polipropilenos, en particular homopolímeros de polipropileno, con puntos de fusión aumentados. Adicionalmente, se logra la combinación de puntos de fusión  
10 aumentados y MFR inferior y/o excelente actividad catalizadora en homopolimerización de propileno usando el procedimiento de la invención.

## Antecedentes

15 Los catalizadores de metaloceno se han usado para fabricar poliolefinas por muchos años. Numerosas publicaciones académicas y de patentes describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefina. Se usan ahora los metalocenos industrialmente y en particular se producen usualmente polietilenos y propilenos usando sistemas de catalizadores a base de ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

20 Se pueden usar estos metalocenos en polimerización de solución pero los resultados de dichas polimerizaciones generalmente han sido pobres. Estos metalocenos son por lo tanto convencionalmente soportados en un vehículo tal como sílice. La investigación ha descubierto que catalizadores heterogéneos dan lugar a mejores productos de polímeros que catálisis homogénea (en solución). El uso por lo tanto de un soporte es algo común. A pesar de varios años de desarrollo de esta tecnología de catalizadores, aún hay espacio por supuesto para mejorar la actividad.

25 En el documento WO03/051934, los inventores proponen una forma alternativa de catalizador que se proporciona en forma sólida pero no requiere un material de vehículo externo convencional tal como sílice. La invención se basa en el hallazgo de que un sistema de catalizador homogéneo que contiene un compuesto organometálico de un metal de transición se puede convertir, en una forma controlada, en partículas catalizadoras uniformes, solidas que forman  
30 primero un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende como la fase dispersa, dicha solución del sistema de catalizador homogéneo, y como la fase continua un solvente no miscible con el mismo, y después solidificar dichas gotas dispersas para formar partículas sólidas que comprenden el llamado catalizador.

35 La invención descrita en el documento WO03/051934 permite la formación de partículas catalizadoras esféricas sólidas de dicho catalizador metálico de organotransición sin usar por ejemplo partículas externas de vehículo poroso externas, tal como sílice, normalmente requeridas en la técnica. De esta forma, los problemas que se relacionan con residuos de sílice de catalizador se pueden resolver por este tipo de catalizador. Adicionalmente, se puede ver que partículas catalizadoras que tienen morfología mejorada, darán, debido al efecto de réplica, partículas de polímero que tienen morfología mejorada también.

40 Aunque se ha hecho mucho trabajo en el campo de catalizadores de metaloceno, tanto con catalizadores de soporte convencional como con catalizadores sólidos preparados de acuerdo con los principios como se describió en dicho documento WO03/051934, todavía quedan algunos problemas, que se relaciona especialmente con la productividad o actividad de los catalizadores. Sigue siendo necesario por lo tanto mejorar la productividad o actividad de los  
45 catalizadores. Adicionalmente, existe una necesidad de obtener polímeros de propileno, que tienen propiedades particulares, tales como temperatura ( $T_m$ ) de fusión alta. Adicionalmente hay una necesidad de mantener la actividad o productividad en un nivel alto deseado y al mismo tiempo producir polímeros que tienen  $T_m$  más alto.

50 Sigue siendo necesario por lo tanto encontrar nuevos catalizadores para polimerización de olefina, que son capaces de producir éstos polímeros con las propiedades deseadas, especialmente puntos de fusión altos ( $T_m$ ) y que tienen alta actividad y/o productividad. Además, es altamente deseado en muchas aplicaciones de polímero que residuos inorgánicos, por ejemplo residuos de sílice, en el producto final se reduzcan tanto como sea posible.

55 Como una consecuencia, los inventores se propusieron desarrollar un procedimiento y un catalizador para aquel procedimiento que tiene una polimerización superior en términos de alta actividad para polimerización de propileno, que conduce a polímeros de propileno que tienen puntos de fusión más altos.

60 Los inventores actuales han hallado ahora que ciertos catalizadores de polimerización de olefina son capaces de resolver los problemas divulgados anteriormente, y cuyos catalizadores no se han descrito previamente en la técnica. En particular, la invención combina el uso de cocatalizadores a base de boro y aluminoxano con metalocenos en catalizadores sólidos, sin embargo, que no contienen ningún material de soporte externo, esencialmente preparados usando los principios básicos del documento WO03/05194.

65 La invención proporciona un procedimiento que exhibe incremento notable en el punto de fusión del polipropileno debido al uso del material catalizador sólido, cuando no se usó material de soporte de sílice como se definió aquí.

Esto evita cualquier problema relacionado con el uso de los catalizadores soportados convencionalmente, tal como catalizadores soportados con sílice.

5 Mientras que ambos cocatalizadores en base a boro y aluminóxano son bien conocidos en la técnica, se usan típicamente como alternativas. Sin embargo, también es conocido el uso de activadores de boro junto con aluminóxanos en algunas circunstancias.

10 El documento EP-A-0574258 divulga el uso de compuestos de boro junto con aluminóxanos en catalizadores de sitio único. Los catalizadores son homogéneos y se usan en la polimerización homogénea donde se pudo observar el incremento de la actividad.

15 En J Macromol. Chem Phys, 199, 2409-2416 (1998), existe una divulgación del uso de catalizadores de tipo metalloceno de geometría restringida con tanto un metil aluminóxano como activador de boro de trispentafluorofenilo. En el contexto de la polimerización de polietileno en fase de solución, se encontró que la mezcla aumentaba la actividad catalizadora.

20 En la literatura, también hay otras observaciones similares, que la actividad catalítica homogénea (polimerización en fase de solución) se mejoró mediante el uso de la modificación de boro, pero cuando se intentó catálisis heterogénea, es decir cuando los catalizadores estaban soportados sobre sílice, la actividad fue inferior que aquella lograda usando activadores de MAO en solitario.

25 Sin embargo, el documento WO1998/140418 divulga que cuando se usan tipos específicos de compuestos de boro, en particular ácidos alquilo o aril borónicos  $(RB(OR')_2)$  o compuestos de boro cíclicos, boroxanos, con catalizadores de metalloceno soportados en sílice en combinación con aluminóxanos, se observó una mayor actividad para la polimerización de etileno-buteno.

30 El documento US2011294972 divulga el uso de catalizadores de complejos de metales de transición específicos que comprenden monoaniónicos, ligandos bidentados de triazol en combinación con MAO y activadores de tipo borato soportados en sílice en la polimerización de etileno-buteno.

35 En Macromol. Chem. Phys. 200, 2127-2135 (1999) página 2128, la polimerización de propileno se discute usando un catalizador de tipo bisciclopentadienilo puenteado en la presencia de MAO o dimetilanilinio tetrakis (pentafluorofenilo)borato. Cuando se activa el metalloceno con MAO hay un cambio en el punto de fusión del polímero ( $T_m$ ).

40 La ejecución 18 del documento WO00/09515 divulga la preparación de un homopolímero de polipropileno que tiene un  $T_m$  de 153.8°C con una mezcla de un metalloceno y una premezcla de MMAO y cocatalizadores de borano, proporcionados como solución diluida en una polimerización homogénea. Es sorprendente que la combinación cubierta en la presente invención permite por lo tanto un incremento en el punto de fusión.

45 Los actuales inventores han hallado sorprendentemente que el uso de ambos cocatalizadores en base a boro y aluminóxano en combinación con el uso de un sólido, pero con metalloceno no soportado permite la formación de un catalizador que permite el incremento en el punto de fusión del polímero de propileno formado con respecto a uno producido con únicamente un cocatalizador presente. Adicionalmente, este incremento en el punto de fusión se puede lograr en actividades catalíticas muy altas y se puede acompañar por una reducción en MFR.

#### Resumen de la invención

50 De esta forma, visto desde un aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de un homopolímero de propileno que comprende polimerización de propileno en la presencia de un catalizador que comprende:

55 (i) un complejo de metalloceno de un metal del grupo (IV) dicho metalloceno que comprende al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;

(ii) un cocatalizador de boro; y

(iii) un cocatalizador de aluminóxano;

60 dicho catalizador que está en forma sólida, preferiblemente en forma de partículas sólidas, y que es libre de un vehículo externo, en el que el punto de fusión del homopolímero de propileno formado es al menos 154°C; preferiblemente en el que se controla el punto de fusión del polímero de propileno ajustando la cantidad de o naturaleza del cocatalizador de boro.

65 Preferiblemente los cocatalizadores de boro son cocatalizadores de tipo borato.

Idealmente, el catalizador sólido de la invención es obtenible por un procedimiento en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, dicho sistema de emulsión líquido/líquido que comprende una solución de los componentes (i) a (iii) del catalizador dispersos en un solvente de manera que forman gotas dispersas; y

(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotas dispersas.

Preferiblemente, el procedimiento para obtener el catalizador sólido de la invención implica adicionalmente un paso (c) de prepolimerización en el que el catalizador sólido del paso (b) se prepolimeriza con al menos un monómero de alfa-olefina  $C_2-C_{10}$  y opcionalmente uno o más diferentes comonómeros de alfa-olefina  $C_2-C_{10}$ .

Se logran beneficios especiales cuando se usan los catalizadores de la invención para la formación de un homopolímero de propileno, tal como polipropileno isotáctico. Preferiblemente, el procedimiento de la invención es un procedimiento de polimerización heterogénea que comprende al menos una etapa de polimerización en pasta y/o en fase gaseosa.

#### Definiciones

Los catalizadores de la invención son sólidos pero no contienen un vehículo externo. Por vehículo externo se indica un soporte tal como sílice o alúmina en el que podría llevarse un metaloceno.

#### Descripción detallada de la invención

Complejo de metaloceno

Se puede efectuar la invención con cualquier complejo de metaloceno de un metal del grupo (IV) que tiene al menos dos ligandos del tipo ciclopentadienilo.

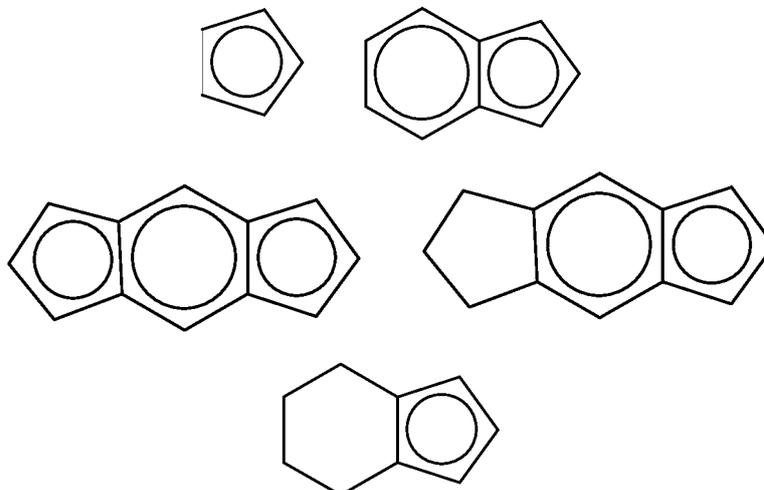
El ligando del grupo de tipo ciclopentadienilo ha sido descrito ampliamente en la literatura científica y de patentes por aproximadamente veinte años. Esencialmente cualquier ligando que contiene la estructura general:



se puede emplear aquí

El ligando del tipo ciclopentadienilo puede ser un ligando de ciclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o fusionado, por ejemplo ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido, tetrahidroindenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido.

Los ligandos adecuados por lo tanto incluyen:



que obviamente pueden ser sustituidos. Se prefiere el uso de ligandos de indenilo. El complejo de metalloceno de la invención no debe por lo tanto comprender un ligando del tipo ciclopentadienilo individual. Preferiblemente están presentes dos de tales ligandos de tipo ciclopentadienilo, idealmente unidos por un grupo puente. El patrón de sustitución en los dos ligandos puede ser el mismo o diferente. Los metallocenos de uso en esta invención pueden por lo tanto ser simétricos o asimétricos.

Los dos ligandos de ciclopentadienilo pueden ser puenteados o no puenteados como es bien conocido en la técnica. Se prevé generalmente que se pueden aplicar los principios de esta invención a cualquier sistema de ligando del tipo bis-ciclopentadienilo.

El complejo de metalloceno comprenderá al menos un ion metálico del grupo (IV) como es bien conocido. Éste será enlazado en  $\eta$  a los anillos de tipo ciclopentadienilo. Dichos metales enlazados en  $\eta$  son típicamente Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf.

En una realización preferida el complejo de metalloceno es un compuesto de la fórmula (I)



en el que:

cada Cp es independientemente un ligando de ciclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o fusionado, por ejemplo ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido; opcionalmente uno o más sustituyentes se seleccionan de manera independiente preferiblemente de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C1-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20 o arilalquilo C7-C20), cicloalquilo C3-C12 que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en la mitad del anillo, heteroarilo C6-C20, haloalquilo C1-C20,  $-\text{SiR}^n_3$ ,  $-\text{OSiR}^n_3$ ,  $-\text{SR}^n$ ,  $-\text{PR}^n_2$ ,  $\text{OR}^n$  o  $-\text{NR}^n_2$ ,

cada R<sup>n</sup> es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12 o arilo C6-C20; o por ejemplo, en el caso de  $-\text{NR}^n_2$ , los dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo, anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos;

R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que los heteroátomos pueden ser por ejemplo Si, Ge y/o átomos O, en el que cada uno de los átomos del puente puede poseer sustituyentes de forma independiente, tal como sustituyentes de alquilo C1-C20, tri(alquilo C1-C2)sililo, tri(alquilo C1-C2)siloxi o arilo C6-C20); o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como átomos de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo  $-\text{SiR}^{10}_2$ , en el que cada R<sup>10</sup> es independientemente alquilo C1-C20, cicloalquilo C3-12, arilo C6-C20 o residuo de tri(alquilo C1-C20)sililo, tal como trimetilsililo;

M es un metal de transición del Grupo 3 a 10, preferiblemente del Grupo 4 a 6, tal como el Grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf, especialmente Zr o Hf;

cada X es independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20, ariloxi C6-C20, arilalquilo C7-C20, arilalquenilo C7-C20,  $-\text{SR}^n$ ,  $-\text{PR}^n_3$ ,  $-\text{SiR}^n_3$ ,  $-\text{OSiR}^n_3$ ,  $-\text{NR}^n_2$  o  $-\text{CH}_2\text{-Y}$ , en el que Y es arilo C6-C20, heteroarilo C6-C20, alcoxi C1-C20, ariloxi C6-C20,  $\text{NR}^n_2$ ,  $-\text{SR}^n$ ,  $-\text{PR}^n_3$ ,  $-\text{SiR}^n_3$ , o  $-\text{OSiR}^n_3$ ;

cada uno de los fragmentos de anillo mencionados anteriormente individuales o como un parte de otro fragmento como sustituyente para Cp, X, R<sup>n</sup> o R<sup>1</sup> puede estar además sustituido, por ejemplo con alquilo C1-C20 que puede contener átomos Si y/o O;

n es 0 ó 1.

Adecuadamente, en cada X como  $-\text{CH}_2\text{-Y}$ , cada Y es independientemente seleccionado de arilo C6-C20,  $\text{NR}^n_2$ ,  $-\text{SiR}^n_3$  o  $-\text{OSiR}^n_3$ . Más preferiblemente, X como  $-\text{CH}_2\text{-Y}$  es bencilo. Cada X diferente de  $-\text{CH}_2\text{-Y}$  es independientemente halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, arilo C6-C20, arilalquenilo C7-C20 o  $-\text{NR}^n_2$  como se definió anteriormente, por ejemplo  $-\text{N}(\text{alquilo C1-C20})_2$ .

Preferiblemente, cada X es halógeno, metilo, fenilo o  $-\text{CH}_2\text{-Y}$ , y cada Y es independientemente como se definió anteriormente.

Cp es preferiblemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se definió anteriormente. Idealmente Cp es un grupo ciclopentadienilo o indenilo.

En un subgrupo adecuado de los compuestos de la fórmula (I), cada Cp independientemente lleva 1, 2, 3 o 4 sustituyentes como se definió anteriormente, preferiblemente 1, 2 o 3, tal como 1 o 2 sustituyentes, que son preferiblemente seleccionados de alquilo C1-C20, arilo C6-C20, arilalquilo C7-C20 (en el que el anillo de arilo sólo o

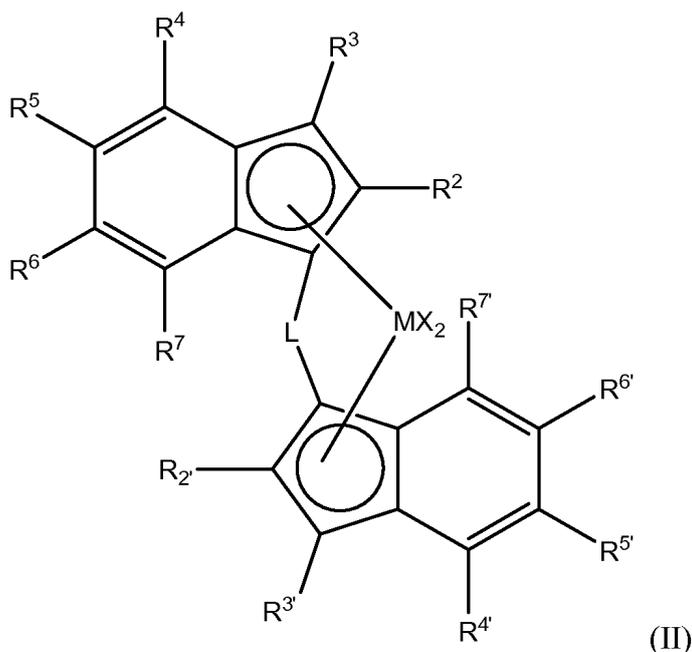
como parte de un fragmento adicional puede ser sustituido adicionalmente como se indicó anteriormente),  $-\text{OSiR}^n_3$ , en el que  $\text{R}^n$  es como se indicó anteriormente, preferiblemente alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ .

5  $\text{R}^n$ , si está presente, es preferiblemente un puente de metileno, etileno o sililo, por lo cual el sililo puede ser sustituido como se definió anteriormente, por ejemplo un  $(\text{dimetilo})\text{Si}=\text{}$ ,  $(\text{metilfenilo})\text{Si}=\text{}$ ,  $(\text{metilciclohexilo})\text{sililo}=\text{}$  o  $(\text{trimetilsililmetilo})\text{Si}=\text{}$ ;  $n$  es 0 o 1. Preferiblemente,  $\text{R}^n$  es distinto de hidrógeno.

10 Un subgrupo específico que incluye los metallocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con dos ligandos  $\eta^5$  que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo puenteados o no puenteados opcionalmente sustituidos con por ejemplo siloxi, o alquilo (por ejemplo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) como se definió anteriormente, o con dos ligandos de indenilo no puenteados o puenteados opcionalmente sustituidos en cualquiera de los fragmentos del anillo con por ejemplo siloxi o alquilo como se definió anteriormente, por ejemplo en las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 7-. Los puentes preferidos son etileno o  $-\text{SiMe}_2$ .

15 Se puede llevar a cabo la preparación de los metallocenos de acuerdo o análogamente con los métodos conocidos de la literatura y está dentro de las habilidades de una persona experta en el campo. De esta forma para la preparación véase por ejemplo los documentos EP-A-129 368, ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal soporta un ligando  $-\text{NR}^n_2$  véase es decir en los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Para la preparación véase también por ejemplo en los documentos EP-A-260 130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423 101 y EP-A-537 130.

En una realización más preferida, el metalloceno de la invención se describe por la fórmula (II):



25 en la que

M es un metal del grupo (IV), especialmente zirconio o hafnio;

30 cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado de  $-\text{R}'_2\text{C}-$ ,  $-\text{R}'_2\text{C}-\text{CR}'_2-$ ,  $-\text{R}'_2\text{Si}-$ ,  $-\text{R}'_2\text{Si}-\text{SiR}'_2-$ ,  $-\text{R}'_2\text{Ge}-$ , en el que cada  $\text{R}'$  es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  (tal como arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , arilalquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  o alquilarilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ ), o tri(alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )sililo;

35  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^{2'}$  son cada uno independientemente H, o un radical de hidrocarbilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

40  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^{3'}$  son cada uno independientemente H o un radical de hidrocarbilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$\text{R}^4$  o  $\text{R}^{4'}$  son cada uno independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $\text{R}^1$ ;

$R^5$  y  $R^5$  son cada uno independientemente H o a Grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;

5  $R^6$  y  $R^6$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^7$  y  $R^7$  son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

10  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C^{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros fusionado con el grupo  $R^4$  o  $R^4$ , estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^1$ ;

15 o  $R^5$  y  $R^6$  y/o  $R^5$  y  $R^6$  tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros condensado al anillo de benceno de la parte de indenilo, dicho anillo opcionalmente que contiene heteroátomos de los grupos 14-16, cada átomo que forma dicho anillo que es sustituido opcionalmente con al menos un radical  $R^1$ .

20 En el contexto de los compuestos de la fórmula (II), el término grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  cubre cualquier grupo  $C_{1-20}$  que comprende carbono e hidrógeno únicamente. Cualquier grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  es preferiblemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-15}$ , más preferiblemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-10}$ , especialmente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-6}$ .

25 El término grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  por lo tanto incluye alquilo  $C_{1-20}$ , alqueno  $C_{2-20}$ , alquino  $C_{2-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalqueno  $C_{3-20}$ , grupos arilo  $C_{6-20}$ , grupos alquilarilo  $C_{7-20}$  o grupos arilalquilo  $C_{7-20}$ .

A menos que se establezca lo contrario, los grupos hidrocarbilo  $C_{1-20}$  preferidos son grupos alquilo  $C_{1-20}$  o grupos arilo  $C_{6-20}$ , especialmente grupos alquilo  $C_{1-10}$  o grupos arilo  $C_{6-10}$ , por ejemplo grupos alquilo  $C_{1-6}$ . Los grupos hidrocarbilo mas especialmente preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, tertbutilo, fenilo o bencilo.

30 El término halógeno incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se relacionan con la definición compleja.

35 El término heteroarilo indica una estructura de anillo aromático monocíclica que comprende al menos un heteroátomo. Los grupos heteroarilo preferidos tienen 1 a 4 heteroátomos seleccionados de O, S y N. Los grupos heteroarilo preferidos incluyen furanilo, tiofenilo, oxazol, tiazol, isotiazol, isooxazol, triazol y piridilo.

40 Cualquier grupo que incluye "uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16" preferiblemente indica Si, O, S o N. Se pueden presentar los grupos N como  $-NH-$  o  $-NR^{11}$  donde  $R^{11}$  es alquilo  $C_{1-10}$ . Preferiblemente, cualquier heteroátomo es un átomo de oxígeno. El heteroátomo puede formar el primer átomo en una cadena, por ejemplo que forma un grupo alcoxi.

45 El estado de oxidación del ion metálico se rige principalmente por la naturaleza del ion metálico en cuestión y la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ion metálico. Típicamente, sin embargo los iones metálicos estarán en el estado de oxidación 3+ o 4+ especialmente 4+.

Se apreciará que en complejos de la invención, el ion metálico M sea coordinado por los ligandos X de manera que satisfice la valencia del ion metálico y para llenar sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos  $\sigma$  puede variar ampliamente.

50 Se prefiere si los dos ligandos multicíclicos que forman el complejo de la fórmula (II) son idénticos. También se prefiere si un sustituyente en un anillo es el mismo como el sustituyente correspondiente en el otro. De esta forma,  $R^2$  es preferiblemente el mismo como  $R^2$  y así sucesivamente. Preferiblemente, los compuestos de metaloceno de la presente invención están en su forma racémica (rac) o antirracémica.

55 En compuestos de la fórmula (II):

M es preferiblemente Hf o circonio, especialmente Zr.

60 Cada X, que puede ser el mismo o diferente, es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo  $R^9$ ,  $OR^9$ ,  $OSO_2CF_3$ ,  $OCOR^9$ ,  $SR^9$ ,  $NR^9_2$  o  $PR^9_2$  en el que  $R^9$  es un radical  $C_{1-20}$  lineal o ramificado, cíclico o acíclico, alquilo  $C_{1-20}$ , alqueno  $C_{2-20}$ , alquino  $C_{2-20}$ , arilo  $C_{6-20}$ , alquilarilo  $C_{7-20}$  o arilalquilo  $C_{7-20}$ ; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16 o es  $SiR^9_3$ ,  $SiHR^9_2$  o  $SiH_2R^9$ .  $R^9$  es preferiblemente un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo o bencilo.

Más preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C<sub>1-6</sub> o un grupo R<sup>9</sup>, por ejemplo preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo. Más preferiblemente X es cloro o un radical de metilo. Preferiblemente ambos grupos X son el mismo.

5 L es preferiblemente un puente que comprende uno o dos heteroátomos, tal como átomos de silicio, por ejemplo -SiR<sup>8</sup><sub>2</sub>-, en el que cada R<sup>8</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-12</sub>, arilo C<sub>6-20</sub> o un residuo de tri(alquilo C<sub>1-20</sub>)sililo, tal como trimetilsililo. Más preferiblemente R<sup>8</sup> es alquilo C<sub>1-6</sub> o ciclohexilo, especialmente metilo. L puede también ser un enlace alquileo C<sub>1-4</sub>, por ejemplo etileno. Más preferiblemente, L es un puente de 1 o 2 átomos, especialmente un puente de dimetilsililo, metilciclohexilo o etileno.

10 R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son preferiblemente (independientemente) un radical de alquilo C<sub>1-10</sub> lineal o ramificado, como un radical de alquilo C<sub>1-6</sub> lineal o ramificado. R<sup>1</sup> es idealmente radical alquilo C<sub>1-6</sub> lineal, preferiblemente un radical de metilo o etilo.

15 Alternativamente, cada R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> es un radical de hidrocarbilo C<sub>4-10</sub> ramificado en el átomo β para el anillo de ciclopentadienilo, opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos que pertenecían a los grupos 14-16, o es un radical de hidrocarbonilo C<sub>3-20</sub> ramificado en el átomo β para el anillo de ciclopentadienilo donde el átomo β es un átomo Si. Idealmente en esta realización, cada R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> es un grupo alquilo beta C<sub>4-10</sub> ramificado tal como un grupo isobutilo.

20 R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> son preferiblemente H.

R<sup>4</sup> y R<sup>4'</sup> son preferiblemente un grupo fenilo sustituido opcionalmente. El grupo fenilo puede comprender 1, 2 o 3 sustituyentes, preferiblemente 0, 1 o 2 sustituyentes, por ejemplo grupos alquilo C<sub>1-6</sub>. Por lo tanto, muy preferiblemente, el sustituyente R<sup>1</sup> en el anillo de fenilo es un grupo alquilo C<sub>4-6</sub> lineal o ramificado, por ejemplo tertbutilo.

30 Preferiblemente se lleva aquel sustituyente para al enlace para el anillo de indenilo donde únicamente un sustituyente está presente. Si dos sustituyentes están presentes en el anillo de fenilo estos están preferiblemente situados en 3,5 en el anillo de Ph (es decir ambos meta al indenilo) tal como 3,5-ditertbutilfenilo.

R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> son preferiblemente H, alquilo OC<sub>1-20</sub>, Ph o grupo alquilo C<sub>1-20</sub>, más preferiblemente H, alquilo OC<sub>1-10</sub> o grupo alquilo C<sub>1-10</sub>, tal como H, grupo alquilo OC<sub>1-6</sub> o alquilo C<sub>1-6</sub>. Si uno de R<sup>5</sup> o R<sup>5'</sup> es H, se prefiere que el otro no sea H. R<sup>5</sup> es preferiblemente H.

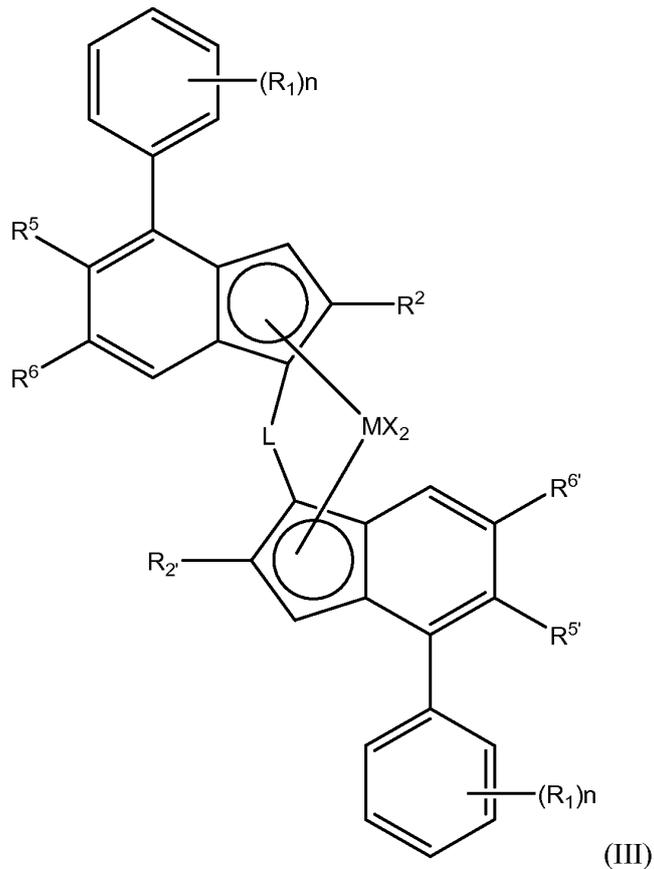
35 R<sup>6</sup> y R<sup>6'</sup> son preferiblemente H, alquilo C<sub>1-10</sub>, tal como alquilo C<sub>4-10</sub> ramificado, o un cicloalquilo opcionalmente sustituido con alquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. Las opciones preferidas son tert-butilo, 1-alquilociclopentilo o 1-alquilociclohexilo. Si uno de R<sup>6</sup> o R<sup>6'</sup> es H, se prefiere que el otro no sea H.

40 En una realización los metallocenos de la invención son asimétricos. En una realización tanto R<sup>5</sup> y R<sup>6'</sup> son H y R<sup>5'</sup> y R<sup>6</sup> no son H o R<sup>5</sup> es H y R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup> y R<sup>6</sup> no son H.

45 Alternativamente, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> o R<sup>5'</sup> y R<sup>6'</sup> tomados juntos forman un anillo de 5 ó 6 miembros, tal como un anillo de 5 miembros, que está opcionalmente sustituido por uno o dos grupos alquilo C<sub>1-6</sub>, preferiblemente no sustituidos.

R<sup>7</sup> y R<sup>7'</sup> son preferiblemente H, alquilo OC<sub>1-6</sub> o alquilo C<sub>1-4</sub>, idealmente H.

De esta forma, los metallocenos preferidos adicionales son de la fórmula (III)



en la que M es Hf o Zr;

5 cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'<sub>2</sub>C- o -R'<sub>2</sub>Si- en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub> o cicloalquilo C<sub>3-10</sub>;

10 R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son cada uno independientemente H, un alquilo C<sub>1-6</sub> lineal o alquilo C<sub>4-10</sub> ramificado, especialmente metilo o isobutilo;

n es independientemente 0, 1 o 2;

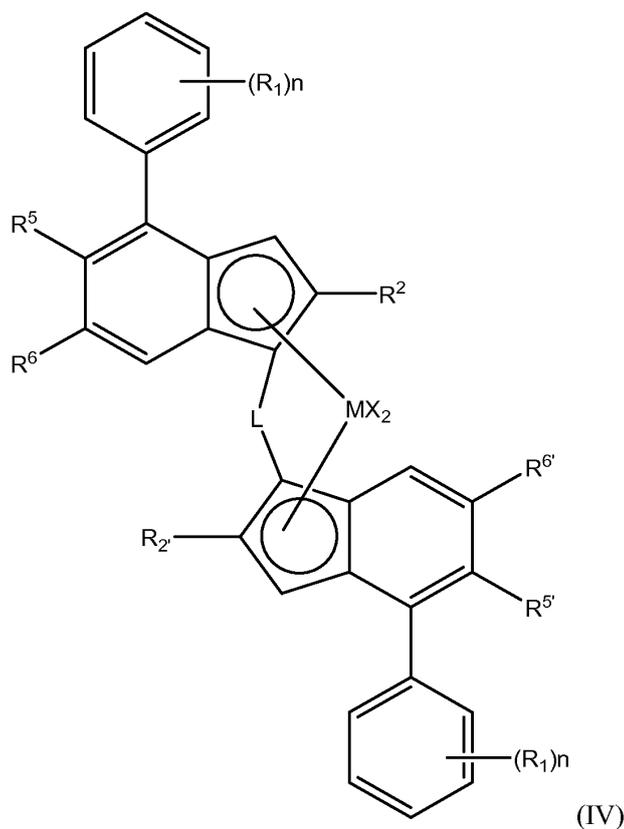
15 R<sup>1</sup> es independientemente grupo alquilo C<sub>1-6</sub>;

R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> son cada uno independientemente H, fenilo, un grupo alquilo C<sub>1-10</sub> o grupo alquilo OC<sub>1-10</sub>;

20 R<sup>6</sup> y R<sup>6'</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>; o

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> y/o R<sup>5'</sup> y R<sup>6'</sup> tomados juntos forman un anillo de 5-6 miembros condensado para el anillo de benceno del fragmento de indenilo que está opcionalmente sustituido con un radical R<sub>1</sub>.

25 En aún otra realización más preferida, el complejo de metalloceno es de la fórmula (IV)



en la que M es Hf o Zr;

5 cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'<sub>2</sub>C- o -R'<sub>2</sub>Si- en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub> o cicloalquilo C<sub>3-10</sub>;

10 R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son cada uno independientemente alquilo C<sub>1-6</sub> tal como metilo;

n es independientemente 0, 1 o 2;

15 R<sup>1</sup> es independientemente grupo alquilo C<sub>3-6</sub>;

R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> son cada uno independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> o grupo alquilo OC<sub>1-6</sub>;

20 R<sup>6</sup> y R<sup>6'</sup> son cada uno independientemente un H, un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>; o

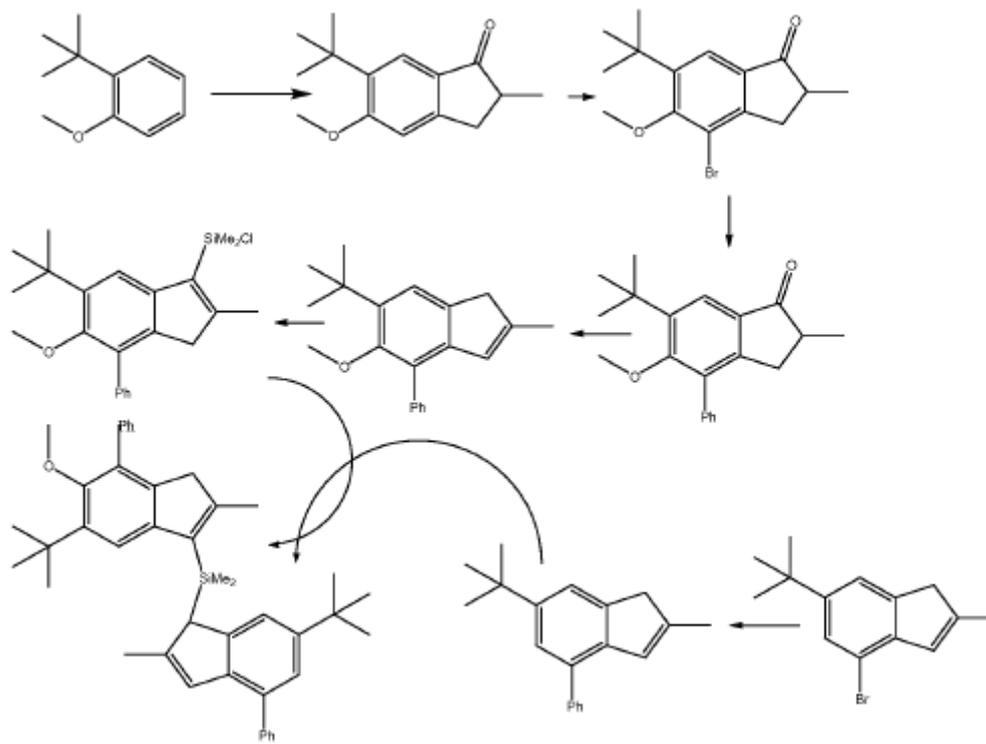
R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> y/o R<sup>5'</sup> y R<sup>6'</sup> tomados juntos forman un anillo de 5 miembros no sustituido condensado para el anillo de benceno del fragmento de indenilo.

25 Particularmente los metallocenos preferidos incluyen aquellos de los documentos WO2002/002576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052 o WO2011/076780 o WO2006/060544, tal como dicloruro de f rac-ciclohexil(metil)silanodiilbis[2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indenil]circonio o ligandos 2-metil-4-fenilindenilo que forman puentes.

#### Síntesis

30 Los ligandos requeridos para formar los catalizadores de la invención se pueden sintetizar por cualquier procedimiento y el químico orgánico experto será capaz de elaborar varios protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligandos necesarios. El documento WO2007/116034 divulga la química necesaria y se incorporan aquí por referencia. Los protocolos sintéticos también se pueden encontrar generalmente en los  
35 documentos WO200202576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052 y WO2011/076780.

Por ejemplo, el siguiente esquema sintético general se puede usar para sintetizar algunos complejos asimétricos de la invención:

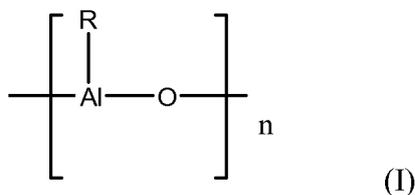


**Esquema 1**

5  
Cocatalizador

Para formar una especie catalítica activa es normalmente necesario emplear un cocatalizador como es bien conocido en la técnica. La presente invención requiere el uso de tanto un cocatalizador de aluminoxano como un cocatalizador que contiene boro.

El cocatalizador de aluminoxano puede ser uno de la fórmula:



15  
donde n está usualmente desde 6 a 20 y R tiene el significado de abajo.

Los aluminoxanos se forman en hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo aquellos de la fórmula  $\text{AlR}_3$ ,  $\text{AlR}_2\text{Y}$  y  $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$  donde R puede ser, por ejemplo, alquilo C1-C10, preferiblemente alquilo C1-C5 o cicloalquilo C3-10, aralquilo C7-C12 o alcarilo y/o fenilo o naftilo, y donde Y puede ser hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, o alcoxi C1-C10, preferiblemente metoxi o etoxi. Los aluminoxanos que contienen oxígeno resultantes no son en general compuestos puros sino mezclas de oligómeros de la fórmula (I).

25  
EL aluminoxano preferido en el procedimiento de acuerdo con la invención es metilaluminoxano (MAO). Ya que los aluminoxanos usados de acuerdo con la invención como cocatalizadores no son, debido al modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de las soluciones de aluminoxano de aquí en adelante se basa en su contenido de aluminio.

30  
Se ha hallado sorprendentemente sin embargo, que en el contexto de la catálisis heterogénea, donde los catalizadores no son soportados en ningún vehículo externo o soportados como se describió anteriormente, se

pueden lograr aquellas actividades superiores si también se emplea un cocatalizador en base a boro como un cocatalizador. Será apreciado por la persona experta que cuando se emplean cocatalizadores en base a boro, es normal preactivar el complejo mediante la reacción de los mismos con un compuesto alquilo de aluminio, tal como TIBA. Este procedimiento es bien conocido y se puede usar cualquier alquilo de aluminio adecuado, por ejemplo

5 Al(alquilo C<sub>1-6</sub>)<sub>3</sub>.

La presente invención combina el uso de cocatalizadores de boro con aluminoxanos en vez de la combinación de estos alquilos de aluminio simples y cocatalizadores de boro.

10 Los cocatalizadores en base a boro de interés incluyen compuestos de boro que contienen un ion 3+ de borato, es decir compuestos de borato. Estos compuestos generalmente contienen un anión de la fórmula (V):



15 donde Z es un derivado de fenilo opcionalmente sustituido, dichos sustituyente que es un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, grupo haloalquilo C<sub>1-6</sub> o halo. Las opciones preferidas son metilo, fluoro o trifluorometilo. Lo más preferiblemente, el grupo fenilo está perfluorado o no sustituido.

20 Dichos cocatalizadores iónicos preferiblemente contienen un anión no coordinante tal como tetrakis(pentafluorofenilo) borato y tetrafenilborato.

Los contraiones adecuados son derivados de amina o anilina protonada o iones de fosfonio. Estos pueden tener la fórmula general (VI) o (VII):

25  $NQ_4^+(VI)$  o  $PQ_4^+(VII)$

donde Q es independientemente H, alquilo C<sub>1-6</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, fenilalquileo C<sub>1-6</sub> o Ph opcionalmente sustituido. Los sustituyentes opcionales pueden ser alquilo C1-6, halo o nitro. Puede haber uno o más de uno de tales sustituyentes. Los grupos Ph sustituidos preferidos incluyen por lo tanto fenilo para-sustituido, preferiblemente p-Br-fenilo o p-nitrofenilo, tolilo o dimetilfenilo.

30

Es preferido si al menos un grupo Q es H, así los compuestos preferidos son aquellos de la fórmula:

35  $NHQ_3^+(VI')$  o  $PHQ_3^+(VII')$

Los grupos fenilalquilo C<sub>1-6</sub> preferidos incluyen bencilo.

40 Por lo tanto, los contraiones adecuados incluyen metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilnilinio, difenilamonio, N,N-dimetilnilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, p-bromo-N,N-dimetilnilinio o p-nitro-N,N-dimetilnilinio, especialmente dimetilamonio o N,N-dimetilnilinio. El uso de piridinio como un ion es una opción adicional.

45 Los iones de fosfonio de interés incluyen trifenilfosfonio, trietilfosfonio, difenilfosfonio, tri(metilfenil)fosfonio y tri(dimetilfenil)fosfonio

Un contraión más preferido es tritilo(CPh<sub>3</sub><sup>+</sup>) o análogos de los mismos en los que el grupo Ph está funcionalizado para portar uno o más grupos alquilo.

50 Los boratos altamente preferidos de uso en la invención comprenden por lo tanto el ion tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Los compuestos iónicos preferidos que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen: trietilamoniotetra(fenil)borato, tributilamoniotetra(fenil)borato, trimetilamoniotetra(tolil)borato, tributilamoniotetra(tolil)borato, tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato, tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato, tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato, tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenilo)borato, N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenilo)borato, N,N-dimetilniliniotetra(fenil)borato, N,N-dietilniliniotetra(fenil)borato, N,N-dimetilniliniotetrakis(pentafluorofenilo)borato, N,N-di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato, di(ciclohexil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilfosfoniotetrakis(fenil)borato, trietilfosfoniotetrakis(fenil)borato, difenilfosfoniotetrakis(fenil)borato, tri(metilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato, tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato, ferroceniotetrakis(pentafluorofenil)borato.

65 Se da preferencia a trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenilo)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenilo)borato, N,N dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenilo)borato o

(N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenilo)borato).

Se ha encontrado sorprendentemente que ciertos cocatalizadores de boro son especialmente preferidos. Los boratos preferidos de uso en la invención por lo tanto comprenden el ión de tritilo. De esta forma el uso de N,N-dimetilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borato y  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$  y análogos por lo tanto son favorecidos sobre,

Las cantidades adecuadas de cocatalizador serán bien conocidas por la persona experta.

La proporción de boro al ion metálico del metaloceno puede estar en el intervalo 1:10 a 10:1 mol/mol, preferiblemente 1:5 a 5:1, especialmente 1:5 a 2:1 mol/mol.

La proporción de A1 en el aluminóxano al ion metálico del metaloceno puede estar en el intervalo 1:1 a 1200:1 mol/mol, preferiblemente 1:1 a 500:1, especialmente 1:1 a 250:1 mol/mol.

#### 15 Fabricación del catalizador

Se usa el complejo de metaloceno de la presente invención en combinación con el cocatalizador como un catalizador para la polimerización de olefinas. El catalizador de la invención está en sólido, preferiblemente en forma no soportada. De esta forma, no se usó vehículo externo pero el catalizador se presenta todavía en forma de partículas sólidas. De esta forma no se emplea material de soporte externo tal como vehículo orgánico o inorgánico inerte, tal como por ejemplo sílice.

Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un vehículo externo, es preferible si se usa un sistema de emulsión líquido/líquido. El procedimiento implica formar componentes del catalizador de dispersión (i) (el complejo) y (ii) + (iii) el cocatalizador) en un solvente, y que solidifica dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

En el presente caso, es preferible particularmente si el aluminóxano se pone en contacto con el metaloceno antes de añadir el borato. Tanto los componentes del cocatalizador como el metaloceno están preferiblemente presentes en una solución.

En particular, el método implica preparar una solución de los componentes del catalizador; dispersar dicha solución en un solvente para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersada; inmovilizar los componentes del catalizador en las gotas dispersadas, en la ausencia de un soporte poroso en partículas externo, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente que recuperan dichas partículas.

Este procedimiento permite la fabricación de partículas del catalizador activo con morfología mejorada, por ejemplo con un tamaño de partícula predeterminado, forma esférica, estructura compacta, propiedades superficiales excelentes y sin usar ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice. Las partículas de catalizador pueden tener una superficie suave, pueden ser compactas en naturaleza y se pueden distribuir componentes activos del catalizador uniformemente a través de las partículas del catalizador.

Se pueden combinar los compuestos que forman el catalizador en una solución que se dispersa en el solvente inmiscible, o, alternativamente, se pueden preparar al menos dos soluciones del catalizador separadas para cada parte de los compuestos que forman el catalizador, que se dispersan después sucesivamente en el solvente.

En un método preferido para formar el catalizador, se pueden preparar al menos dos soluciones separadas para cada o parte de dicho catalizador, que se dispersan después sucesivamente en el solvente inmiscible.

Más preferiblemente, una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y el cocatalizador se combinan con solvente para formar una emulsión en la que aquel solvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende los componentes del catalizador forman la fase dispersa (fase discontinua) en la forma de gotas dispersadas. Se solidifican entonces las gotas para formar las partículas sólidas del catalizador, y se separan las partículas sólidas del líquido y opcionalmente se lavan y/o se secan. El solvente que forma la fase continua puede ser inmiscible para la solución del catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo temperaturas) usadas durante el paso de dispersión.

El término "inmiscible con la solución del catalizador" indica que el solvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible es decir no completamente inmiscible con la solución de fase dispersada.

Preferiblemente dicho solvente es inerte en relación con los compuestos del sistema del catalizador que se va a producir. Se puede encontrar completa divulgación del procedimiento necesario en el documento WO03/051934 que se incorporan aquí por referencia.

El solvente inerte debe ser químicamente inerte al menos en las condiciones (por ejemplo temperatura) usadas durante el paso de dispersión. Preferiblemente, el solvente de dicha fase continua no contiene disuelto en él ninguna cantidad significativa de los compuestos que forman el catalizador. De esta forma, se forman las partículas sólidas del catalizador en las gotas de los compuestos que se originan de la fase dispersada (es decir se proporcionan a la emulsión en una solución dispersada en la fase continua).

Se usan aquí los términos "inmovilización" y "solidificación" de manera intercambiable para el mismo propósito, es decir para formar partículas sólidas del catalizador que fluyen libres en la ausencia de un vehículo en forma de partículas poroso externo, tal como sílice. La solidificación ocurre de esta forma dentro de las gotas. Se puede efectuar dicho paso en varias formas como se divulgó en dicho documento WO03/051934. Preferiblemente se causa la solidificación por un estímulo externo al sistema de emulsión tal como un cambio de temperatura para causar la solidificación. De esta forma en dicho paso de los componentes del catalizador permanecen "fijos" dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más de los componentes del catalizador puedan tomar parte en la reacción de solidificación/inmovilización.

Por consiguiente, se pueden obtener partículas uniformes composicionalmente, sólidas que tienen un intervalo de tamaño de partícula predeterminado.

Adicionalmente, se puede controlar el tamaño de partícula de las partículas del catalizador de la invención por el tamaño de las gotas en la solución, y se pueden obtener partículas esféricas con una distribución de tamaño de partícula uniforme.

La invención es también industrialmente ventajosa, ya que permite que la preparación de las partículas sólidas se lleve a cabo como un procedimiento de un solo recipiente. Los procedimientos continuos o semicontinuos también son posibles para producir el catalizador.

#### Fase dispersada

Los principios para preparar sistemas de emulsión de dos fases son conocidos en el campo químico. Así, con el fin de formar el sistema líquido de dos fases, la solución de los componentes del catalizador y el solvente usado como la fase líquida continua debe ser esencialmente inmiscible al menos durante el paso de dispersión. Esto se puede lograr en una forma conocida por ejemplo escogiendo dichos dos líquidos y/o la temperatura del paso de dispersión/paso de solidificación en consecuencia.

Se puede emplear un solvente para formar la solución de los componentes del catalizador. Dicho solvente se escoge de manera que disuelve dichos componentes del catalizador. El solvente puede ser preferiblemente un solvente orgánico tal como se hizo en el campo, que comprende un hidrocarburo sustituido opcionalmente tal como se usa hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático lineal o ramificado, tal como un alcano lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.

Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos son tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. El tolueno es un solvente preferido. La solución puede comprender uno o más solventes. Dicho solvente puede de esta manera usarse para facilitar la formación de emulsión, y usualmente no forma parte de las partículas solidificadas, pero por ejemplo se retira después del paso de solidificación junto con la fase continua.

Alternativamente, un solvente puede tomar parte en la solidificación, por ejemplo se puede usar un hidrocarburo inerte que tiene un alto punto de fusión (ceras), tal como encima de 40°C, adecuadamente encima de 70°C, por ejemplo encima de 80°C o 90°C, como solvente de la fase dispersada para inmovilizar los compuestos del catalizador dentro de las gotas formadas.

En otra realización, el solvente consiste parcialmente o completamente en un monómero líquido, por ejemplo monómero de olefina líquido diseñado para ser polimerizado en un paso de inmovilización de "prepolimerización".

#### Fase continúa

El solvente usado para formar la fase líquida continua es un solvente individual o una mezcla de diferentes solventes y puede ser inmiscible con la solución de los componentes del catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo temperaturas) usadas durante el paso de dispersión. Preferiblemente dicho solvente es inerte en relación a dichos compuestos.

El término "inerte en relación a dichos compuestos" indica aquí que el solvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir no experimenta ninguna reacción química con ningún catalizador que forma el componente. De esta forma, se forman las partículas sólidas del catalizador en las gotas de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersada, es decir se proporcionan a la emulsión en una solución dispersada en la fase continua.

Se prefiere que los componentes del catalizador usados para formar el catalizador sólido no serán solubles en el solvente de la fase líquida continua. Preferiblemente, dichos componentes del catalizador son esencialmente insolubles en dicha fase continua que forman el solvente.

5 La solidificación toma lugar esencialmente después de que las gotas se han formado, es decir se efectúa la solidificación dentro de las gotas por ejemplo causando una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotas. Adicionalmente, incluso si se añade algún agente de solidificación al sistema separadamente, reacciona dentro de la fase de gota y ningún componente formador de catalizador pasa a la fase continua.

10 El término "emulsión" usado aquí abarca tanto sistemas bi- como multifásicos.

15 En una realización preferida dicho solvente que forma la fase continua es un solvente inerte que incluye un solvente orgánico halogenado o mezclas de los mismos, preferiblemente solventes orgánicos fluorados y particularmente solventes orgánicos semi, altamente o perfluorados y derivados funcionalizados de los mismos. Los ejemplos de los solventes anteriormente mencionados son hidrocarburos semi, altamente o perfluorados, tales como alcanos, alquenos y cicloalcanos, éteres, por ejemplo éteres perfluorados y aminas, particularmente aminas terciarias, y derivados funcionalizados de las mismas. Se prefieren hidrocarburos semi, altamente o perfluorados, particularmente perfluorados, por ejemplo perfluorohidrocarburos por ejemplo C3-C30, tal como C4-C10. Ejemplos específicos de perfluoroalcanos y perfluorocicloalcanos adecuados incluyen perfluorohexano, -heptano, -octano y - (metilciclohexano). Los hidrocarburos semi fluorados se refieren particularmente a los n-alcanos semifluorados, tales como perfluoroalquil-alcano.

20 Los hidrocarburos "semi fluorados" también incluyen dichos hidrocarburos en los que los bloques de -C-F y -C-H alternan. "Altamente fluorados" indica que se reemplaza la mayoría de las unidades de -C-H con unidades de -C-F. "Perfluorados" indica que todas las unidades de -C-H se reemplazan con unidades de -C-F. Véanse los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, Nr.6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science.

30 Paso de dispersión

La emulsión se puede formar por cualquier medio conocido en la técnica: mediante mezcla, tal como mediante agitación de dicha solución vigorosamente para dicho solvente que forma la fase continua o por medio de molinos de mezcla, o por medio de onda ultrasónica, o mediante el uso de un así llamado método de cambio de fase para la preparación de la emulsión mediante la formación en primer lugar de un sistema homogéneo que se transfiere después mediante el cambio de temperatura del sistema a un sistema bifásico de manera que se formaran las gotas.

40 El estado de dos fases se mantiene durante el paso de formación de la emulsión y el paso de solidificación, como, por ejemplo, por agitación apropiada.

Adicionalmente, se pueden usar agentes de emulsificación/estabilizadores de emulsión, preferiblemente en una forma conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para dichos fines por ejemplo se pueden usar tensioactivos, por ejemplo una clase en base a hidrocarburos (que incluyen hidrocarburos poliméricos con un peso molecular por ejemplo de hasta 10 000 y opcionalmente interrumpido con heteroátomos), preferiblemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi- o altamente fluorados opcionalmente que tienen un grupo funcional seleccionado por ejemplo de -OH, -SH, NH<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, -COOH, -COONH<sub>2</sub>, óxidos de alquenos, -CR<sup>n</sup>=CH<sub>2</sub>, donde R<sup>n</sup> es hidrógeno, o grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o C2-20 alquino, grupos oxo, éteres cíclicos y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como grupos alcoxi, o alquiléster de ácido carboxílico, o preferiblemente hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados que tienen un terminal funcionalizado. Se pueden añadir estos tensioactivos a la solución de catalizador, que forman la fase dispersada de la emulsión, para facilitar la formación de la emulsión y para estabilizar la emulsión.

55 Alternativamente, una ayuda de emulsificante y/o de estabilización de emulsión también se puede formar mediante la reacción de un precursor de tensioactivo que lleva al menos un grupo funcional con un compuesto reactivo con dicho grupo funcional y presente en la solución de catalizador o en el solvente que forma la fase continua. El producto de reacción obtenido actúa como la ayuda emulsificante real y/o estabilizante en el sistema de emulsión formado.

60 Los ejemplos de precursores de tensioactivos que se pueden usar para formar dicho producto de reacción incluye por ejemplo tensioactivos conocidos que llevan al menos un grupo funcional seleccionado por ejemplo de -OH, -SH, NH<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, -COOH, -COONH<sub>2</sub>, óxidos de alquenos, -CR<sup>n</sup>=CH<sub>2</sub>, donde R<sup>n</sup> es hidrógeno, o grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o alquino C2-20, grupos oxo, éteres cíclicos con 3 a 5 átomos de anillo, y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como grupos alcoxi, o alquiléster de ácido carboxílico; por ejemplo hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados que llevan uno o más de dichos grupos funcionales. Preferiblemente, el precursor del tensioactivo tiene una funcionalidad terminal como se definió anteriormente.

El compuesto que reacciona con dicho precursor de tensioactivo está contenido preferiblemente en la solución del catalizador y puede ser un aditivo adicional o uno o más de los compuestos que forman el catalizador. Dicho compuesto es por ejemplo un compuesto del grupo 13 (por ejemplo MAO y/o un compuesto de alquil aluminio y/o un compuesto de metal de transición).

5 Si se usa un precursor de surfactante, preferiblemente se hace reaccionar primero con un compuesto de la solución del catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición. En una realización por ejemplo se hace reaccionar un alcohol C1-n (adecuadamente C4-30 o C5-15) altamente fluorado (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo propenóxido) o éster acrilato con un cocatalizador para formar el  
10 tensioactivo "real". Después, se añade una cantidad adicional del cocatalizador y el compuesto de metal de transición a dicha solución y la solución obtenida se dispersa en el solvente que forma la fase continua. La solución del tensioactivo "real" se puede preparar antes del paso de dispersión o en el sistema dispersado. Si dicha solución está hecha antes del paso de dispersión, entonces la solución del tensioactivo "real" preparada y la solución del metal de transición puede dispersarse sucesivamente (por ejemplo la solución de tensioactivo en primer lugar) en el  
15 solvente inmiscible, o pueden combinarse juntos antes del paso de dispersión.

#### Solidificación

20 La solidificación de los componentes del catalizador en las gotas dispersadas se puede efectuar en diferentes formas, por ejemplo causando o acelerando la formación de dicho catalizador sólido que forma productos de reacción de los compuestos presentes en las gotas. Esto se puede efectuar, dependiendo de los compuestos usados y/o la rata de solidificación deseada, con o sin un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura del sistema.

25 En una realización preferida particularmente, se efectúa la solidificación después de que se ha formado el sistema de emulsión sometiendo el sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. Las diferencias de temperatura de por ejemplo 5 a 100°C, tal como 10 a 100°C, o 20 a 90°C, tal como 50 a 90°C.

30 El sistema de emulsión se puede someter a un cambio de temperatura rápido para causar una solidificación rápida en el sistema dispersado. La fase dispersada puede por ejemplo someterse a un cambio de temperatura inmediato (dentro de milisegundos a pocos segundos) con el fin de lograr una solidificación instantánea de los componentes dentro de las gotas. El cambio de temperatura apropiado, es decir un incremento o una disminución en la temperatura de un sistema de emulsión, requerido para la rata de solidificación deseada de los componentes no puede estar limitado a ningún intervalo específico, pero naturalmente depende del sistema de emulsión, i.a. en los  
35 compuestos usados y las concentraciones/proporciones de los mismos, así como en los solventes usados, y se escoge en consecuencia. También es evidente que cualquier técnica se puede usar para proporcionar suficiente efecto de calentamiento o enfriamiento al sistema dispersado para causar la solidificación deseada.

40 En una realización el efecto de calentamiento o enfriamiento se obtiene trayendo el sistema de emulsión con una cierta temperatura a un medio de recepción inerte con temperaturas significativamente diferente, por ejemplo como se estableció anteriormente, por lo cual dicho cambio de temperatura del sistema de emulsión es suficiente para causar la solidificación rápida de las gotas. El medio de recepción puede ser gaseoso, por ejemplo aire, o un líquido, preferiblemente un solvente, o una mezcla de dos o más solventes, que los componentes del catalizador son inmiscibles y que son inertes en relación a los componentes del catalizador. Por ejemplo, el medio de recepción  
45 comprende el mismo solvente inmiscible usado como la fase continua en el primer paso de formación de emulsión.

Dichos solventes se pueden usar en solitario o como una mezcla con otros solventes, tal como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tal como alcanos. Preferiblemente se usa un solvente fluorado como el medio de recepción, que puede ser el mismo como la fase continua en la formación de emulsión, por ejemplo hidrocarburo perfluorado.  
50

Alternativamente, la diferencia de temperatura se puede efectuar por un calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo hasta 10°C por minuto, preferiblemente 0.5 a 6°C por minuto y más preferiblemente en 1 a 5°C por minuto.

55 En caso que se use una fusión de por ejemplo un solvente de hidrocarburo para formar la fase dispersada, la solidificación de las gotas se puede efectuar mediante enfriamiento del sistema usando la diferencia de temperatura establecida anteriormente.

60 Preferiblemente, el cambio de "una fase" como utilizable para formar una emulsión también se puede usar para solidificar los contenidos activos catalíticamente dentro de las gotas de un sistema de emulsión mediante, nuevamente, el ejercicio de un cambio de temperatura en el sistema dispersado, por lo cual el solvente usado en las gotas se vuelve miscible con la fase continua, preferiblemente una fase continua fluorosa como se definió anteriormente, de manera que las gotas del solvente se empobrecen y los componentes de solidificación que permanecen en las "gotas" empiezan a solidificarse. Así, se puede ajustar la inmiscibilidad con respecto a los  
65 solventes y condiciones (temperatura) para controlar el paso de solidificación.

La miscibilidad de por ejemplo solventes orgánicos con solventes fluorados se puede encontrar a partir de la literatura y escogerse por consiguiente por una persona experta. También las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase están disponibles a partir de la literatura o se pueden determinar usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo la Hildebrand-Scatchard-Theorie. También se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro citados anteriormente.

De esta forma acuerdo con la invención, se puede convertir la parte entera o única de la gota en una forma sólida. El tamaño de la gota "solidificada" puede ser más pequeña o mayor que aquella de la gota original, por ejemplo si la cantidad del monómero usado para la prepolimerización es relativamente grande.

Se pueden usar las partículas del catalizador sólidas recuperadas, después de un paso de lavado opcional, en un procedimiento de polimerización de una olefina. Alternativamente, las partículas sólidas separadas y opcionalmente lavadas se pueden secar para retirar cualquier solvente presente en las partículas antes del uso en el paso de polimerización. Los pasos de separación y lavado opcional se pueden efectuar en una forma conocida, por ejemplo por filtración y posterior lavado de los sólidos con un solvente adecuado.

La forma de gota de las partículas se puede mantener sustancialmente. Las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaño promedio de 1 a 500  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 5 a 500  $\mu\text{m}$ , ventajosamente 5 a 200  $\mu\text{m}$  o 10 a 150  $\mu\text{m}$ . Incluso es posible un intervalo de tamaño promedio de 5 a 60  $\mu\text{m}$ . Se puede escoger el tamaño dependiendo de la polimerización para la cual se use el catalizador. Ventajosamente, las partículas son esencialmente de forma esférica, tienen una baja porosidad y tienen una baja área superficial.

La formación de solución puede efectuarse a una temperatura de 0-100°C, por ejemplo a 20-80°C. El paso de dispersión puede efectuarse a -20°C-100°C, por ejemplo a aproximadamente -10 - 70°C, tal como de -5 a 30°C, por ejemplo alrededor de 0 ° C.

A la dispersión obtenida se puede añadir un agente emulsificante como se ha definido anteriormente, para mejorar/estabilizar la formación de gotas. La solidificación del componente de catalizador en las gotas se efectúa preferiblemente elevando la temperatura de la mezcla, por ejemplo desde temperatura 0°C hasta 100°C, por ejemplo hasta 60-90°C, gradualmente. Por ejemplo en 1 a 180 minutos, por ejemplo 1-90 o 5-30 minutos, o como un cambio rápido de calor. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

Durante el paso de solidificación, que se lleva a cabo preferiblemente a aproximadamente 60 a 100°C, preferiblemente a aproximadamente 75 a 95°C, (por debajo del punto de ebullición de los solventes), los solventes se pueden eliminar preferiblemente y opcionalmente los sólidos se lavan con un solución de lavado, que puede ser cualquier solvente o mezcla de solventes tal como los definidos anteriormente y/o usados en la técnica, preferiblemente un hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano, adecuadamente heptano. El catalizador lavado puede secarse o puede ser suspendido en un aceite y usado como una pasta de aceite en catalizador en el procedimiento de polimerización.

Todo o parte de los pasos de la preparación se puede hacer de una manera continua. Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe los principios de tales métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizadores sólidos, preparados por medio del método de emulsión/solidificación.

El catalizador formado tiene preferiblemente buena estabilidad/cinética en términos de longevidad de reacción, alta actividad y los catalizadores permiten bajos contenidos de cenizas.

Se pueden lograr actividades de 50 kg de polímero por g de catalizador/h, preferiblemente al menos 60 kg de polímero por g/h.

La cinética del catalizador también es buena. Los catalizadores deben tener al menos un periodo de 30 minutos sin ninguna caída en el rendimiento, preferiblemente al menos 1 h.

#### Preparación del catalizador/prepolimerización

El uso de los catalizadores heterogéneos no soportados (es decir, catalizadores "autosoportados") podría tener, como inconveniente, una tendencia a disolverse hasta cierto punto en el medio de polimerización, es decir que algunos componentes catalíticos activos podrían lixiviar fuera del catalizador partículas durante la polimerización de pasta, por lo que se podría perder la buena morfología original del catalizador. Estos componentes de catalizador lixiviados son muy activos, que causan posiblemente problemas durante la polimerización. Por lo tanto, la cantidad de componentes lixiviados debe ser minimizada, es decir, todos los componentes del catalizador deben mantenerse en forma heterogénea.

Además, los catalizadores autosoportados generan, debido a la gran cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema catalizador, altas temperaturas al comienzo de la polimerización que pueden causar la fusión del

material del producto. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, podrían causar el ensuciamiento, laminado y deterioro de la morfología del material polimérico.

5 Con el fin de minimizar los posibles problemas asociados con una alta actividad o lixiviación, se prefiere "prepolimerizar" el catalizador antes de usarlo en el procedimiento de polimerización. Debe notarse que la prepolimerización a este respecto es parte del procedimiento de preparación del catalizador, que es un paso llevado a cabo después de que se forma un catalizador sólido. Este paso de prepolimerización del catalizador no forma parte de la configuración de polimerización real, que podría comprender también un paso de prepolimerización del procedimiento convencional. Después de, por lo tanto, el paso de prepolimerización del catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se usa en la polimerización.

15 La "prepolimerización" del catalizador toma lugar después del paso de solidificación del procedimiento de emulsión líquido-líquido anteriormente descrito. La prepolimerización puede tomar lugar por métodos conocidos descritos en la técnica, tales como los descritos en los documentos WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. Se describen aquí realizaciones preferibles de este aspecto de la invención

20 Como monómeros en el paso de prepolimerización del catalizador se usan preferiblemente alfa-olefinas. Se usan las olefinas C2-C10 preferidas, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno 1-deceno, estireno y vinilciclohexeno. Las alfa-olefinas más preferidas son etileno y propileno. La prepolimerización del catalizador puede llevarse a cabo en fase gaseosa o en un diluyente inerte, típicamente aceite o hidrocarburo fluorado, preferiblemente en hidrocarburos fluorados o mezcla de hidrocarburos fluorados. Preferiblemente se usan hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de dichos hidrocarburos (per)fluorados está típicamente en el intervalo de 0 a 140°C, preferiblemente de 30 a 120°C, como de 50 a 110°C.

25 Cuando la prepolimerización del catalizador se realiza en hidrocarburos fluorados, la temperatura para el paso de prepolimerización es inferior a 70°C, por ejemplo en el intervalo de -30 a 70°C, preferiblemente 0-65°C y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 55 ° C.

30 La presión dentro del recipiente de prepolimerización es preferiblemente mayor que la presión atmosférica para minimizar la eventual lixiviación de aire y/o humedad en el recipiente de catalizador. Preferiblemente, la presión está en el intervalo de al menos 1 a 15 bares, preferiblemente 2 a 10 bares. El recipiente de prepolimerización se mantiene preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo nitrógeno o argón o atmósfera similar.

35 La prepolimerización se continúa hasta que se alcanza el grado de prepolimerización definido como peso de matriz polimérica/peso de catalizador sólido antes de alcanzar el paso de prepolimerización. El grado es inferior a 25, preferiblemente 0,5 a 10,0, más preferiblemente 1.0 a 8,0, lo más preferiblemente 2.0 a 6.0.

40 El uso del paso de prepolimerización del catalizador ofrece la ventaja de minimizar la fuga de los componentes del catalizador y, de esta forma, el sobrecalentamiento local. Después de la prepolimerización, el catalizador se puede aislar y almacenar. Se apreciará que este catalizador se puede usar para formar un homopolímero de propileno incluso si se usa un monómero no propileno en la etapa de preparación del catalizador. Se prefiere sin embargo, si se usa propileno en el paso de prepolimerización.

#### 45 Polimerización

La olefina polimerizada que usa el catalizador de la invención es propileno. En particular, el polímero formado es un homopolímero de propileno. Más especialmente, el catalizador se usa para fabricar polipropileno isotáctico. Se ha encontrado que por manipulación de la naturaleza o cantidad del compuesto de boro, se puede aumentar el punto de fusión del homopolímero de propileno formador.

50 La polimerización en el método de la invención puede efectuarse en uno o más, por ejemplo 1, 2 ó 3, reactores de polimerización, idealmente uno, que usa técnicas de polimerización convencionales, por ejemplo polimerización en fase gaseosa, en pasta o a granel. Las polimerizaciones son heterogéneas ya que el catalizador no se disuelve en el medio de reacción.

55 En general, a menudo se prefiere una combinación de pasta (o a granel) y al menos un reactor en fase gaseosa, particularmente con la orden del reactor que es pasta (o a granel) luego uno o más reactores en fase gaseosa.

60 En caso de la polimerización de propileno para reactores de pasta, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 60 a 110°C (por ejemplo 60-90°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo 20-60 Bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0.1 a 5 horas (por ejemplo 0.3 a 2 horas). El monómero se usa usualmente como medio de reacción.

65 Para los reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115°C (por ejemplo 70 a 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia será generalmente 0,5 a 8 horas (por ejemplo, 0,5 a 4 horas). El gas usado será el monómero,

opcionalmente como mezcla con un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano. Además de los pasos de polimerización y los reactores reales, el procedimiento puede contener cualquier paso de polimerización adicional, como el paso de prepolimerización, y cualquier otro paso posterior de manipulación del reactor como se conoce en la técnica.

5 Generalmente, la cantidad de catalizador usada dependerá de la naturaleza del catalizador, de los tipos y condiciones del reactor y de las propiedades deseadas para el producto polimérico. Como es bien conocido en la técnica, se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

10 Una característica de la invención es que los catalizadores reivindicados permiten la formación de polímeros con puntos de fusión notablemente altos con altas actividades del catalizador.

15 Estas características se pueden conseguir a temperaturas de polimerización comercialmente interesantes, por ejemplo 60°C o más. Es una característica preferida de la invención que los catalizadores de la invención se usen para polimerizar propileno a una temperatura de al menos 60°C, preferiblemente al menos 65°C, tal como al menos 70°C.

20 Los puntos de fusión de homopolímeros de polipropileno obtenidos mediante el procedimiento de la invención pueden ser de 152,5°C o más, tal como 153°C o más, especialmente 154°C o más. El punto de fusión del polipropileno puede aumentarse de 149-152°C que usa aluminóxanos solo hasta 154-157°C (usando ambos cocatalizadores). Por lo tanto, los puntos de fusión pueden aumentarse en un notable 4 a 7°C que dependen de las propiedades básicas del polímero de referencia.

25 También se ha observado la presencia de los cocatalizadores de boro y aluminóxano para reducir el MFR. En nuestros ejemplos demostramos que MFR<sub>2</sub> se reduce en aproximadamente 7 a 8 g/10 min cuando se usan ambos cocatalizadores en relación con el uso de MAO solo.

Sin embargo, la presencia de dos cocatalizadores no afecta a la cristalinidad total del polímero.

30 Además, estas ventajas se consiguen con una mayor actividad del catalizador. Se observan aumentos de más del 6%, incluso del 20% o más en actividad con respecto a los experimentos realizados en presencia de MAO solo. En algunos casos, la actividad incluso se duplicó utilizando dos cocatalizadores.

35 Los polipropilenos producidos por los metalocenos de la invención se pueden preparar con valores de MFR<sub>2</sub> en todo el intervalo de interés, es decir desde muy alto (tan alto como 2000, por ejemplo 1000 o 500 g/10 min) a muy bajo, es decir, valores fraccionarios (<1). El hidrógeno se puede usar para manipular MFR como es bien conocido. Los valores de MFR<sub>2</sub> de 1 a 30 tal como 5 a 20 g/10 min son valores típicos para muchas aplicaciones. Estos valores pueden reducirse en torno a 4 a 10 g/10 min con respecto a los polímeros idénticos de otro modo producidos en ausencia del cocatalizador de boro. Sin embargo, como es bien sabido, diferentes aplicaciones pueden necesitar polímeros con valores MFR<sub>2</sub> muy bajos o valores MFR<sub>2</sub> muy elevados.

#### Aplicaciones

45 Los polímeros fabricados por los catalizadores de la invención son útiles en todo tipo de artículos finales tales como tubos, películas (películas fundidas, sopladas o BOPP, tales como por ejemplo BOPP para películas condensadoras), fibras, artículos moldeados (por ejemplo artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, rotomoldeados), recubrimiento de extrusión y así sucesivamente.

50 Se ilustrará la invención ahora por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Ejemplos:

##### Sustancias químicas

55 Todas las sustancias químicas y reacciones químicas se manejaron bajo una atmósfera de gas inerte usando técnicas de Schlenk y cabina con guantes, con cristalería secada al horno, jeringas, agujas o cánulas.

Se compró MAO a Albermarle y se usó como una solución al 30 % en peso en tolueno.

60 La mezcla de ésteres de acrilato de perfluoroalquiletilo (CAS 65605-70-1) usada como un tensioactivo se compró a la corporación Cytonix, secada sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se eliminó el gas mediante burbujeo de argón antes del uso.

65 Se secó el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC, CAS 335-27-3) sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se eliminó el gas mediante burbujeo de argón antes del uso.

## ES 2 622 627 T3

Se compró trietilaluminio a Crompton y se usó en forma pura. Se proporcionó hidrógeno mediante AGA y se purificó antes del uso.

Se proporcionó propileno por Borealis y se purificó adecuadamente antes del uso.

Se adquirió trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenilo)borato (nombre alternativo tritil tetrakis(pentafluorofenilo)borato) (CAS 136040-19-2) de Acros.

El tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio tiene CAS no 118612-00-3

Métodos de medición

Análisis ICP

Se realizó un análisis elemental de un catalizador tomando una muestra sólida de masa, m. Se desactivó el catalizador sustituyendo las condiciones de almacenamiento inertes con aire de ambiente, primero pasivamente a través de una aguja y después activamente aplicando el vacío tres veces al recipiente de muestreo. Se disolvieron las muestras a un volumen V primero enfriándolas en hielo seco mientras se añade agua recién desionizada (5% de V) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65 %, 5 % de V). Las muestras se transfirieron en su totalidad a matraces volumétricos utilizando agua desionizada y enjuagando los recipientes de muestreo. Se usó ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V) para los matraces volumétricos y volumen V obtenido por adición de agua recién desionizada. Las soluciones de muestra preparadas se dejaron estabilizar durante dos horas.

El análisis se ejecutó usando un Espectrómetro de emisión óptica-Plasma coplado inductivamente Thermo Elemental iCAP 6300 (ICP-OES) que se calibro usando un espacio blanco (una solución de HNO<sub>3</sub> al 5%, HF al 5% en agua desionizada), y 6 estándares de 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, con 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de B y P en soluciones de 5 % HNO<sub>3</sub>, HF al 3 % en agua desionizada.

Inmediatamente antes del análisis la calibración se 'recalculó la pendiente' usando el espacio blanco y 100 ppm de Al, 50 ppm de B, P estándar, se ejecutó una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm de B, P en una solución de HNO<sub>3</sub> al 5%, HF al 3% en agua DI) para confirmar el recálculo de la pendiente. La muestra de QC también se ejecutó después de cada 5ta muestra y al final de un conjunto de análisis programado.

El contenido de boro se monitorizó usando la línea de 249.773 nm y el contenido de fósforo usando líneas de 177.495 nm y 178.284 nm. El contenido de aluminio se controló a través de la línea de 167.079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0-10 ppm (calibrada sólo a 100 ppm) y a través de la línea de 396.152 nm para concentraciones de Al superiores a 10 ppm.

Los valores informados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan de nuevo con el catalizador original introduciendo la masa original de la muestra m y el volumen de dilución, V, en el software.

El contenido de hafnio se monitorizó usando las líneas de 282.022 nm y 339.980 nm y el contenido de zirconio usando una línea de 339.198 nm.

Los valores informados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan de nuevo con el catalizador original mediante la introducción de la masa original de la muestra, m, y el volumen de dilución, V, en el software.

Análisis DSC

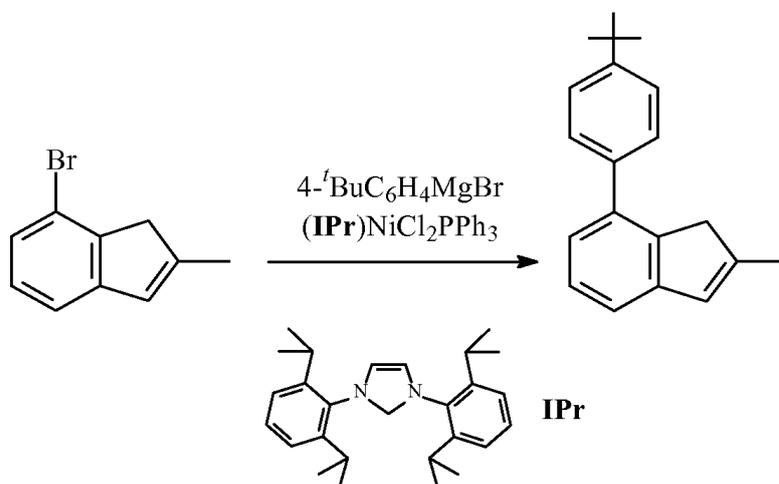
El punto de fusión (T<sub>m</sub>) y la temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) se determinaron en un instrumento DSC200 TA, ubicando una muestra de polímero de 5-7 mg en una bandeja cerrada de aluminio DSC, calentando la muestra desde -10°C a 210°C a 10°C/min, manteniéndola durante 5 min a 210°C, enfriándola desde 210°C a -10°C, manteniéndola durante 5 min a -10°C, calentándola desde -10°C a 210°C a 10°C/min. El T<sub>m</sub> registrado es el máximo de la curva a partir de la segunda exploración de calentamiento y T<sub>c</sub> es el máximo de la curva de la exploración de enfriamiento.

Rata de flujo de fusión

La rata de fusión (MFR) se determina de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es la rata de fusión, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 230°C y se puede determinar a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) o 21,6 kg (MFR<sub>21</sub>).

- 5 GPC: Promedios de peso molecular, distribución de pesos moleculares, e índice de polidispersidad ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$ ) Promedios moleculares de peso ( $M_w$ ,  $M_n$ ), distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita por índice de polidispersidad,  $PDI=M_w/M_n$  (en la que  $M_n$  es el peso molecular promedio en número y  $M_w$  es el peso molecular promedio ponderado) se determinaron por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con ISO 16014-4: 2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con un detector de índice de refracción diferencial y un viscosímetro en línea, con columnas 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4 triclorobenceno (TCB estabilizado con 250 mg/L 2,6-Di-tert-butil-4-metilfenol) como solvente a 140°C y a una tasa de flujo constante de 1 mL/min. Se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2: 2003) con al menos 15 estándares de poliestireno (PS) MWD estrecho en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son según ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo de 0,5 a 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolas máximo 3 horas a máximo 160°C con agitación suave continua antes del muestreo en el instrumento GPC.
- 10
- 15 Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-tert-butilindenil)(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)zirconio (complejo A de MC)

4 / 7- (4-tert-Butilfenil)-2-metil-3/1H-indeno

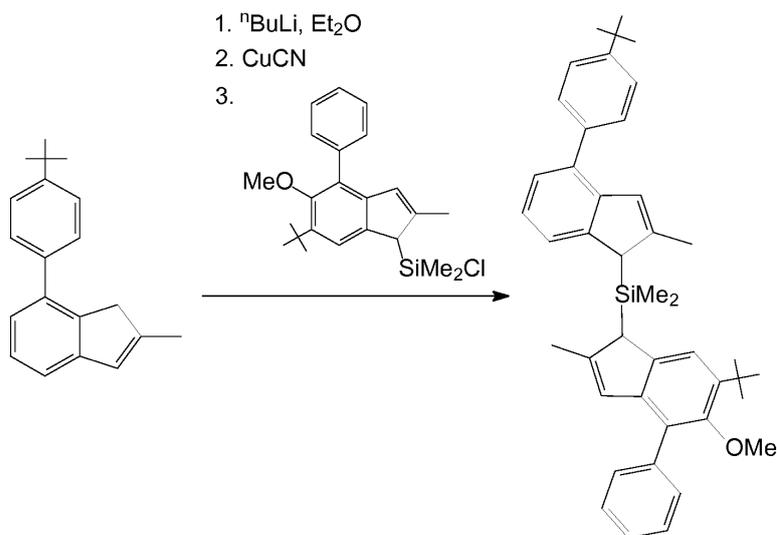


- 20 A una solución de bromuro de 4-tert-butilfenilmagnesio obtenida a partir de 110 g (0.518 moles) de 1-bromo-4-tert-butilbenceno y 12.6 g (0.518 moles) de virutas de magnesio en 500 ml de THF, 0.65 g (0,83 mmol) (IPr) NiCl<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub> y se añadió una solución de 77.6 g (0.371 mol) de 4/7-bromo-2-metil-3/1H-indeno en 50 ml de THF. Esta mezcla se agitó a reflujo durante 30 min, y luego durante 20 min a temperatura ambiente. Finalmente, se añadieron 150 ml de agua y luego 70 ml de HCl 4 M. El producto se extrajo con 200 ml de éter y después 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se pasó a través de una columna corta con Silica Gel 60 y se evaporó a sequedad. Rectificación del residuo, punto de ebullición de 163-171°C/5 mm de Hg, dio 93,8 g (96%) de una mezcla de los indenos isoméricos del título como aceite viscoso amarillento que se cristalizó lentamente.
- 25
- 30

Calculado analíticamente para C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>: C, 91.55; H, 8.45. Halló: C, 91.62; H, 8.52.

- 35 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> de ambos isómeros), 7.46 (m, 5- y 6-H en 4- y 7-arilindenos), 7.40 (m, 7- y 4-H in 4- y 7-arilindenos), 7.31 (m, 6- y 5-H en 4- y 7-arilindenos), 6.88 (m, 3-H en 4/7-arilindeno), 6.68 (m, 3-H en 7/4-arilindeno), 3.55 (m, 1-CH<sub>2</sub> en 7/4-arilindeno), 3.49 (m, 1-CH<sub>2</sub> en 4/7-arilindeno), 2.28 (2-Me en 4/7-arilindeno), 2.27 (2-Me en 7/4-arilindeno), 1.54 (s, tBu en 4- y 7-arilindenos).

(6-tert-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il) [4-(4-tert-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il]dimetilsilano

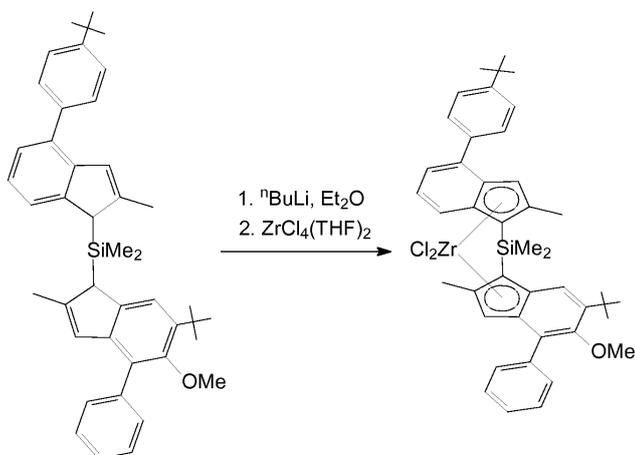


5 A una solución de 11,5 g (43,8 mmol) de 7-(4-tert-butilfenil)-2-metil-1H-indeno en 300 ml de éter, se añadieron 17.0 ml (42,5 mmol) de  ${}^n\text{BuLi}$  al 2,5 M en hexanos en un fragmento a  $-78^\circ\text{C}$ . Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, después se enfrió a  $-60^\circ\text{C}$  y se añadieron 150 mg de  $\text{CuCN}$ . La mezcla resultante se agitó durante 1 h a  $-20^\circ\text{C}$ , luego se enfrió a  $-70^\circ\text{C}$  y se añadieron 16.2 g de (6-tert-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il)(cloro)-dimetilsilano (42.08 mmol) en 150 ml de éter. Más adelante, esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, luego se añadieron 0.5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) que se lavó adicionalmente con diclorometano. El eluyente orgánico combinado se evaporó a sequedad y el aceite amarillento obtenido se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ , eluyente: hexano-diclorometano, de 10:1 a 3:1, vol.). Este procedimiento dio 23.4 g (91%) del compuesto del título como vidrio amarillento.

15 Calculado analíticamente para  $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{OSi}$ : C, 84.54; H, 8.25%. Halló: C, 84.70; H, 8.33%.

15  ${}^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.59-7.18 (m), 6.89 (m), 6.83 (m), 6.51 (m), 6.48 (m), 3.77 (m), 3.73 (m), 3.68-3.70 (m), 3.31 (s), 3.29 (s), 2.25 (s), 2.23 (s), 2.16 (s), 2.10 (s), 1.50 (s), 1.48 (s), 1.45 (s), 1.44 (s), 0.00 (s), -0.09 (s), -0.11 (s), -0.12 (s).

20 Dicloruro de anti- y sin- dimetilsileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-tert-butil-indenil) (2-metil-4-(4-tert-butil-fenil)indenil) zirconio (complejo A de MC)



25 A una solución de 15,3 g (25.0 mmol) de (6-tert-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il) [4-(4-tert-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il]dimetilsilano en 300 ml de éter enfriado a  $-78^\circ\text{C}$ , se añadieron 20.0 ml (50.0 mmol) de  ${}^n\text{BuLi}$  al 2.5 M en hexanos en una fracción. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, después se enfrió a  $-60^\circ\text{C}$ , y se añadieron 9,43 g (25.0 mmol) de  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ . La mezcla resultante se agitó durante 24 h (se formó una solución de color naranja claro con una cantidad significativa de precipitado), luego se evaporó a sequedad y se añadieron 350 ml de tolueno. La solución resultante calentada a  $80^\circ\text{C}$  se filtró a través de frita de vidrio (G4) para

formar sobre la evidencia de espectroscopia de RMN una mezcla aproximadamente 1 a 1 de anti y sin-zirconocenos. Los cristales precipitados durante la noche de esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 2 x 10 ml de tolueno frío y se secaron al vacío. Este procedimiento dio 3.50 g de sin-zirconoceno puro como un polvo microcristalino naranja claro. Las aguas madres se evaporaron hasta aproximadamente 100 ml. Los cristales precipitados durante la noche de esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 10 ml de tolueno frío y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó una cantidad adicional (4.10 g) de sin-zirconoceno puro. Así, el rendimiento combinado de sin-zirconoceno puro fue de 7.60 g (39%) en forma de un polvo microcristalino naranja claro. Los cristales precipitados después de 3 días a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 10 ml de tolueno frío y se secaron al vacío. Este procedimiento dio 2.95 g de anti-zirconoceno puro como un polvo microcristalino ligeramente naranja. Se obtuvo cantidad adicional de este producto de una manera similar a partir del licor madre evaporado hasta aproximadamente 35 ml. Así, el rendimiento combinado de anti-zirconoceno fue de 5,65 g (29%).

anti- MC A

Anal. Calcd. para  $C_{43}H_{46}Cl_2OSiZr$ : C, 66.98; H, 6.27%. Found: C, 67.00; H, 6.31%.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.61-7.63 (m, 3H, 2,6-H en  $C_6H_4$  y 5-H en indenilo de I), 7.54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7.46-7.48 (m, 2H, 3,5-H en  $C_6H_4$  de I), 7.42 (m, 2H, 3,5-H en Ph de II), 7.37 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, 7-H en indenilo de I), 7.32 (m, 1H, 4-H en Ph de II), 7.09 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 1H, 6-H en indenilo de I), 7.02 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 6.57 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 3.39 (s, 3H, OMe), 2.25 (s, 3H, 2-Me en I), 2.17 (s, 3H, 2-Me en II), 1.39 (s, 9H, 6-tBu en II), 1.33 (s, 9H, 4-tBu en I), 1.31 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); donde I es 4-(4-tert-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-yl, II - 6-tert-butil-5-methoxy-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il.

sin- MC A

El análisis halló: C, 66.12; H, 6.35%.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.64 (m, 1H, 5-H en indenilo de I), 7.56-7.58 (m, 2H, 2,6-H en  $C_6H_4$  de I), 7.54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7.44-7.46 (m, 2H, 3,5-H en  $C_6H_4$  de I), 7.41 (m, 2H, 3,5-H en Ph de II), 7.30 (m, 1H, 4-H en Ph de II), 7.15 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, 7-H en indenilo de I), 6.91 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 6.87 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 1H, 6-H en indenilo de I), 6.47 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 3.20 (s, 3H, OMe), 2.44 (s, 3H, 2-Me en I), 2.37 (s, 3H, 2-Me en II), 1.44 (s, 3H, SiMeMe'), 1.34 (s, 9H, 6-tBu en II), 1.33 (s, 9H, 4-tBu en I), 1.22 (s, 3H, SiMeMe'); donde I es 4-(4-tert-butilfenil)-2-metil-1H-inden-1-il, II- 6-tert-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-ilo.

Ejemplos de preparación de catalizadores

**Ejemplo 1 (Ex1): Síntesis de catalizador modificado con boro con complejo A de MC - rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(ptBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-Ind)ZrCl<sub>2</sub>.** Dentro de la cabina con guantes, se mezclaron 80  $\mu$ L de surfactante seco y sin gas con 2 mL de MAO en una botella con septum. A continuación, en otra botella con septum, se mezclaron 58,68 mg de complejo A de MC (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 mL de la solución de MAO. La mezcla se agitó durante 60 minutos y después se añadieron 129.1 mg de tritil tetrakis(pentafluorofenilo)borato (B/Zr (mol/mol) = 1,84). Las dos mezclas se dejaron reaccionar durante la noche a temperatura ambiente dentro de la cabina con guantes.

Al día siguiente, se añadieron sucesivamente 4 ml de la solución de metaloceno de MAO y 1 ml de la solución de tensioactivo en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10°C y equipado con un agitador de cabeza (velocidad de agitación de 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión roja (estabilidad de la emulsión medida = 17 segundos) y se agitó durante 15 minutos a -10°C/600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90°C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, a continuación la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se apagó. Se dejó reposar el catalizador sobre la parte superior del PFC y después de 35 minutos se separó por sifón el solvente. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50°C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,55 g de un polvo rojo de flujo libre.

**Ejemplo comparativo 1 (Cex1): Sin modificación de borato.**

Dentro de la cabina con guantes, se mezclaron 80  $\mu$ L de tensioactivo seco y sin gas con 2 ml de MAO en una botella con septum y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,9 mg de Complejo A de MC A (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con septum y se dejó agitar dentro de la cabina con guantes.

Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y 4 ml de la solución de metaloceno de MAO en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10°C y equipado con un agitador de cabeza (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300

equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión rojo-naranja (medida de la estabilidad de la emulsión = 15 segundos) y se agitó durante 15 minutos a -10°C/600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90°C y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, a continuación la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se apagó. Se dejó reposar el catalizador sobre la parte superior del PFC y después de 35 minutos se separó por sifón el solvente. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50°C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0.62 g de un polvo rojo de flujo libre.

Tabla 1. Análisis elemental del catalizador.

Catalizador	Al (% en peso)	Zr (% en peso)	Al/Zr (mol/mol)
Ej 1	25.8	0.31	281
Cej 1	18.9	0.24	266

### Ejemplos de polimerización P1, P2 y CP1, CP2

#### Homopolimerización de propileno

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 5 L. Se alimentaron 200 µl de trietilaluminio como depurador en 5 ml de pentano seco y sin gas. A continuación se cargó la cantidad deseada de hidrógeno (medida en mmol) y se alimentaron 1100 g de propileno líquido en el reactor. La temperatura se ajustó a 30°C. La cantidad deseada de catalizador (3 a 15 mg) en 5 ml de PFC se vierte en el reactor con una sobrepresión de nitrógeno. A continuación se eleva la temperatura a 70°C durante un periodo de 15 minutos. La polimerización se detiene después de 30 minutos por ventilación del reactor y lavado con nitrógeno antes de que el polímero se recoja.

La actividad catalítica se calculó sobre la base del periodo de 30 minutos de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Actividad del catalizador (kg/(g(cat)*h))} = \frac{\text{cantidad de polímero producido (kg)}}{\text{carga del catalizador (g) x tiempo de polimerización (h)}}$$

Tabla 2: Resultados de polimerización usando catalizadores de Ex1 y Cex1

Pol	Cat	Cantidad de Cat /mg	H <sub>2</sub> /mmol	Producción de polímero /g	Actividad/ kg/(g(cat)*h)	MFR <sub>21</sub> (g/10 min)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
P1	Ej1	5.5	6.0	189	68.6	20.0	2.4	154.9	111.0
P2	Ej1	7.3	15.0	355	97.3	170.0	2.8	154.4	111.1
CP1	Cej1	4.9	6.0	127	51.8	19.0	2.4	147.5	107.8
CP2	Cej1	12.1	15.0	414	68.4	2,4*	2.5	149.1	107.5

\* = MFR<sub>2</sub>

Como puede verse a partir de los resultados, el punto de fusión de los polímeros producidos por catalizadores que tienen una mezcla de cocatalizadores en base a Al- y B- es al menos 5°C mayor que sin cocatalizador en base a B. Además, puede observarse un aumento de la actividad.

**Ejemplo de preparación de catalizador 2-5 (Ej2 - Ej5):** Síntesis de catalizador modificado con boro con complejo B DE MC: dicloruro de rac-ciclohexil(metil)silanodiilbis[2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indenilo]zirconio (CAS no 888227-552, WO2006/060544, obtenido de la fuente comercial)

Dentro de la cabina con guantes, se mezclaron 0,08 ml (80 µl) de tensioactivo con 2 ml de MAO en una botella con septum. Dentro de la cabina con guantes, se añadieron 10 mg de dicloruro de rac-ciclohexil(metil)silanodiilbis[2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indenilo]circonio (complejo B de MC) (CAS no 888227-55-2, WO2006/060544, obtenido a partir de la fuente comercial) se disolvió con 2 ml de MAO al 30% en peso en una botella con septum. Se agitó durante 30 minutos. Se colocaron 1,6 ml de MAO en otra botella con septum, después se añadieron 0,4 ml de la mezcla de MAO/complejo de metaloceno sólo 30 minutos antes de que se añadieran 27 µl de tensioactivo como se ha definido anteriormente. Esto se dejó durante la noche en la cabina con guantes.

Una mezcla de 61,5 mg del B de MC y 4 ml de MAO se preparó en una botella con septum dentro de la cabina con guantes y se agitó durante 60 minutos. Se añadió cocatalizador de borato y se hizo reaccionar durante la noche a temperatura ambiente. El tipo de borato y las cantidades en preparación como proporción mol/mol de B/Zr se divulga en la tabla 3.

5 En un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml (equipado con "deflectores abiertos" y un agitador de cabeza), se generó un sistema líquido-líquido de 2 fases a -10°C a partir de 40 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) (con gas eliminado al menos 30 min con Argon). El reactor de emulsión se enfrió hasta -10°C y se añadió el complejo+ MAO+ borato seguido de 1 ml de mezcla de B+MAO+tensioactivo de MC. La mezcla de reacción se agitó durante 3 min y se continuó la agitación durante 15 minutos a ~ -10°C y 600 rpm, después de lo cual la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón 2/4 y bajo agitación a 100 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (calentado con un baño de aceite a 90°C y agitado a 600 rpm). Se continuó la agitación durante 15 minutos, se retiró el baño de aceite y se redujo la velocidad de mezcla a 300 rpm y finalmente se apagó. El catalizador se dejó flotar durante 35 minutos y finalmente PFC bien separado sifonado. El catalizador se secó durante 2 horas a 50°C sobre un flujo de Argon. Se obtuvieron 0,44 g de catalizador rojo agradable.

Catalizador comparativo 2 (Cej 2):

El catalizador comparativo 2 se preparó como preparación de catalizador Ej2, pero no se utilizó boro en la síntesis.

Ejemplos de polimerización P3-P6 y CP3

Homopolimerización de PP

Las polimerizaciones se llevaron como anteriormente con una cantidad de hidrógeno de 15 mmol.

Tabla 3 – Resultados de la homopolimerización de P3-P6 y CP3

Poli Ej	Cat	Compuesto de boro	B/Zr mol/mol	Polim		Propiedades del polímero		
				Cat. (mg)	Actividad (kg/g/ h)	MFR <sub>2</sub> (g/10 min)	T <sub>m</sub> (°C)	%-crist.
P3	Ej2	N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil) borato	0,5	18,3	42,6	6,5	156,2	43
P4	Ej3		1,80	18,9	45,9	7,1	156,5	45
P5	Ej4	Ph <sub>3</sub> CB(PhF <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0,5	15,2	44,0	8,3	155,9	44
P6	Ej5		1,80	13,7	49,2	7	156,0	44
CP3	Cej2	No boro-	0	16	39,4	13,8	152,2	43

30 Tm se ha incrementado cuando se han usado catalizadores de la invención en homopolimerización. Además, se puede observar un aumento en la actividad.

Ejemplo de preparación del catalizador 6 (Ej6)

35 El catalizador se preparó de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación del Catalizador Ej3, pero como metaloceno se usó dicloruro de rac-dimetilsilanodilbis(2-metil-4-fenilindenilo)circonio (complejo C de MC)

Ejemplo comparativo de preparación de catalizador 3 (Cej3)

40 C7 se preparó de la misma manera que Ej 6, sin embargo, sin usar ningún compuesto de boro.

Los ejemplos P7 y CP4 de homopolimerización de propileno

La homopolimerización se realizó como anteriormente, pero utilizando los catalizadores Ej6 y Cej3.

Tabla 4 resultados de polimerización de P7 y CP4

Polimerización	Catalizador	Compuesto de Boro	B/Zr mol/mol	Polimerización		Propiedades del polímero
				Catalyst (mg)	Actividad kg/g/h	$T_m$ (°C)
P7	Ej6	N, N - dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil) borato	1,80	13,1	30,5	156,4
CP4	Cej3	Sin referencia de boro	0	27,7	14,9	150,4

5

En presencia de borato, el cocatalizador  $T_m$  de polímero ha aumentado 6°C en homopolimerización. Además, la actividad del catalizador se ha duplicado.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación de un homopolímero de propileno que comprende polimerización de propileno en la presencia de un catalizador que comprende:

(i) un complejo de metaloceno de un metal del grupo (IV) dicho metaloceno que comprende al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;

(ii) un cocatalizador de boro; y

(iii) un cocatalizador de aluminoxano;

dicho catalizador que está en forma sólida, preferiblemente en forma de partículas sólidas, y que es libre de un vehículo externo;

en el que el punto de fusión del homopolímero de propileno formado, determinado por análisis DSC de acuerdo con el método divulgado en la sección experimental de esta descripción, es al menos 154°C.

2. Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 1 en el que el punto de fusión del polímero de propileno se controla ajustando la cantidad o la naturaleza del cocatalizador de boro.

3. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el cocatalizador de boro es un cocatalizador de tipo borato.

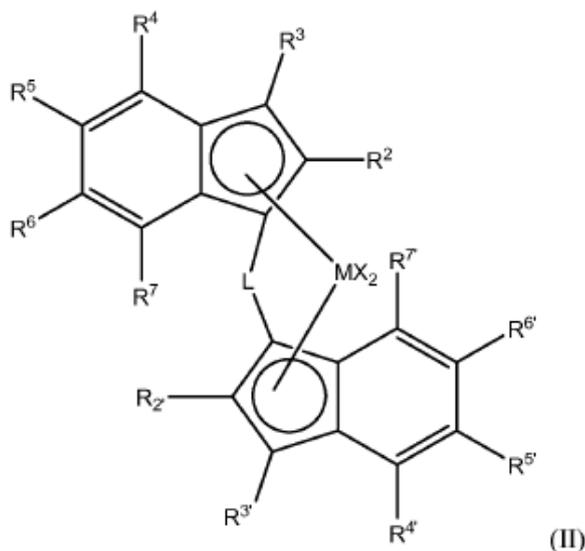
4. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador se puede obtener mediante un procedimiento en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, dicho sistema de emulsión líquido/líquido que comprende una solución de los componentes (i) a (iii) del catalizador dispersos en un solvente de manera que forman gotas dispersas; y

(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotas dispersas.

5. Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 4 en la que, después del paso (b) se prepolimeriza el catalizador sólido de la invención en un paso (c) en la que el catalizador sólido del paso (b) se prepolimeriza con al menos un monómero de alfa-olefina C2-C10 y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina C2-C10 diferentes.

6. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho catalizador de metaloceno es de fórmula (II):



en la que

M es un metal del grupo (IV), especialmente zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

5 L es un puente divalente seleccionado de  $-R^1_2C-$ ,  $-R^1_2C-CR^1_2-$ ,  $-R^1_2Si-$ ,  $-R^1_2Si-SiR^1_2-$ ,  $-R^1_2Ge-$ , en el que cada R<sup>1</sup> es independientemente un átomo de hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-hidrocarbilo (tal como Arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, Arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> o Alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>), o tri(Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sililo; R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son cada uno independientemente H, o un Radical de hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

10 R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> son cada uno independientemente H o a Radical de hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R<sup>4</sup> o R<sup>4'</sup> son cada uno independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con uno o más grupos R<sup>1</sup>;

15 R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> son cada uno independientemente H o a Grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;

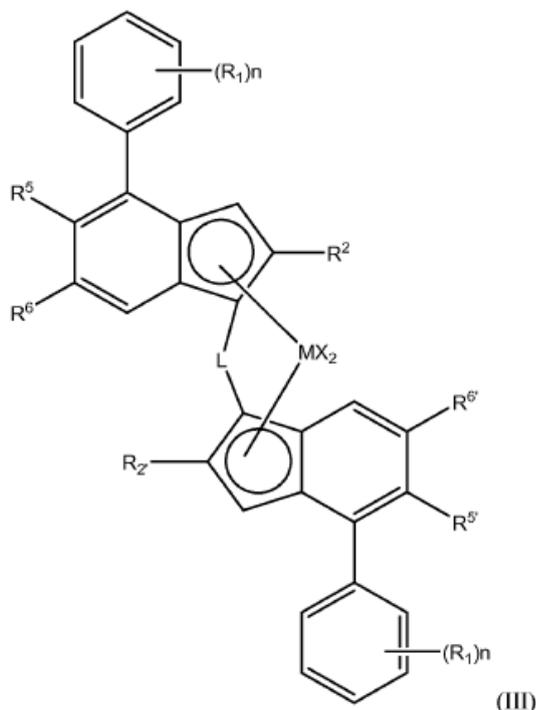
20 R<sup>6</sup> y R<sup>6'</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o un Grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R<sup>7</sup> y R<sup>7'</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

25 R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> o dos grupos R<sup>1</sup> en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros fusionado con el grupo R<sup>4</sup> o R<sup>4'</sup>, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R<sup>1</sup>;

30 o R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> y/o R<sup>5'</sup> y R<sup>6'</sup> tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros condensado al anillo de benceno de la parte de indenilo, dicho anillo opcionalmente que contiene heteroátomos de los grupos 14-16, cada átomo que forma dicho anillo que es sustituido opcionalmente con al menos un radical R<sup>1</sup>.

7. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho catalizador de metalloceno es de fórmula (III)



35

en la que M es Hf o Zr;

40 cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de  $-R'_2C-$  o  $-R'_2Si-$  en el que cada R 'es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$  o cicloalquilo  $C_{3-10}$ ;

5  $R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente H, un alquilo  $C_1-C_6$  lineal o alquilo  $C_4-C_{10}$  ramificado, especialmente metilo o isobutilo;

n es 0, 1 o 2;

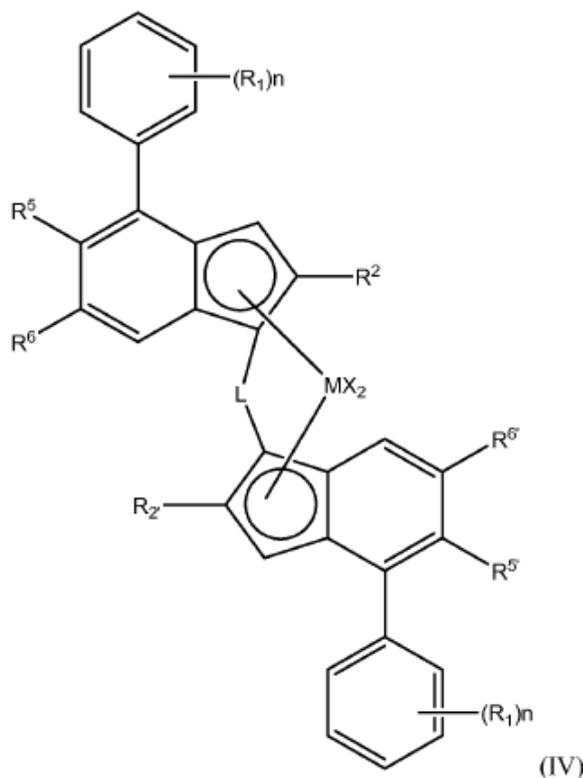
10  $R^1$  es grupo alquilo  $C_{1-6}$ ;

$R^5$  y  $R^{5'}$  son cada uno independientemente H, fenilo, un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  o grupo alquilo  $OC_{1-10}$ ;

$R^6$  y  $R^{6'}$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ ; o

15  $R^5$  y  $R^6$  y/o  $R^{5'}$  y  $R^{6'}$  tomados juntos forman un anillo de 5-6 miembros condensado para el anillo de benceno del fragmento de indenilo que está opcionalmente sustituido con un radical  $R^1$ .

20 8. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho catalizador de metalloceno es de fórmula (IV)



25 en la que M es Hf o Zr;

30 cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi  $C_{1-6}$ , alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de  $-R'_2C-$  o  $-R'_2Si-$  en el que cada R 'es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$  o cicloalquilo  $C_{3-10}$ ;

$R_2$  y  $R_2'$  son cada uno independientemente alquilo  $C_{1-6}$  tal como metilo;

n es 0, 1 o 2;

35  $R^1$  es grupo alquilo  $C_{3-6}$ ;

$R^5$  y  $R^{5'}$  son cada uno independientemente H, un grupo alquilo  $C_{1-6}$  o grupo alquilo  $OC_{1-6}$ ;

R<sup>6</sup> y R<sup>6'</sup> son cada uno independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>; o

5 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> y/o R<sup>5'</sup> y R<sup>6'</sup> tomados juntos forman un anillo de 5 miembros no sustituido condensado para el anillo de benceno del fragmento de indenilo.

9. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 60°C o más.

10 10. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho aluminóxano es MAO.

11. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho cocatalizador de boro comprende un anión de fórmula:

15 
$$(Z)_4B^-(V)$$

20 donde Z es un derivado fenilo opcionalmente sustituido, siendo dicho sustituyente un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, grupo haloalquilo C<sub>1-6</sub> o halo, preferiblemente trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenilo)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenilo)borato, N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenilo)borato, o (N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenilo)borato).

25 12. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha polimerización es heterogénea.

13. Un procedimiento como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho homopolímero de propileno es isotáctico.