

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 081**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2012** **E 12189123 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018** **EP 2722345**

54 Título: **Catalizador para la polimerización de olefinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2019

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**KALLIO, KALLE;
MUSTONEN, MARJA;
HUHTANEN, LAURI;
SEVERN, JOHN;
CASTRO, PASCAL;
VIRKKUNEN, VILLE;
HONGELL, ANU-LEENA y
LEHTINIEMI, ISMO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 711 081 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

Catalizador para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a catalizadores nuevos para la polimerización de olefinas, en particular, para la polimerización de propileno y etileno. El catalizador de la invención comprende un complejo de metaloceno junto con un aluminóxano y un cocatalizador basado en boro. El catalizador se encuentra en forma sólida, pero está libre de un vehículo externo. Esta combinación da lugar, de manera destacable, a catalizadores con una excelente actividad, productividad y estabilidad.

10 Antecedentes

Los catalizadores de metaloceno se han usado para fabricar poliolefinas durante muchos años. Innumerables publicaciones académicas y de patentes describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefinas. 15 Los metalocenos se usan en la actualidad a nivel industrial y los polietilenos y los polipropilenos, en particular, se producen a menudo usando sistemas catalíticos basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

Estos metalocenos se pueden usar en la polimerización en solución, pero los resultados de tales polimerizaciones han sido, general, deficientes. Por lo tanto, estos metalocenos se soportan de manera convencional sobre un vehículo, tal como sílice. La investigación ha hallado que la catálisis heterogénea da lugar a mejores productos de 20 polímeros que la catálisis homogénea (en solución). Por lo tanto, el uso de un soporte es algo rutinario. A pesar de varios años de desarrollo de esta tecnología de catalizador, todavía existe lugar para la mejora de la actividad, por supuesto.

25 En el documento WO03/051934, los inventores propusieron una forma de catalizador alternativa 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 catalítico homogéneo que contiene un compuesto organometálico de un metal de transición se puede convertir, de manera controlada, en partículas de catalizador sólidas y uniformes mediante la formación, en primer lugar, de un sistema de emulsión de líquido/líquido, que comprende, como fase dispersada, 30 dicha solución del sistema catalítico homogéneo y, como fase continua, un disolvente inmiscible con la misma y, a continuación, mediante la solidificación de dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas que comprenden el dicho catalizador.

La invención descrita en el documento WO03/051934 permitió la formación de partículas de catalizador esféricas 35 sólidas de dicho catalizador de metal de organotransición sin usar, por ejemplo, partículas de vehículo porosas externas, tales como sílice, habitualmente requeridas en la técnica. Por tanto, los problemas relacionados con los residuos de sílice de catalizador se pueden solucionar con este tipo de catalizador. Además, se pudo observar que las partículas de catalizador que tienen una morfología mejorada, darán, debido al efecto de réplica, partículas de polímero que también tienen una morfología mejorada.

40 Aunque se ha realizado un gran trabajo en el campo de los catalizadores de metaloceno, tanto con catalizadores soportados convencionales como con catalizadores sólidos preparados de acuerdo con los principios descritos en dicho documento WO03/051934, todavía quedan algunos problemas, que se relacionan, en especial, con la productividad o actividad de los catalizadores. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de mejorar la productividad 45 o actividad de los catalizadores. Asimismo, existe la necesidad de obtener polímeros, en especial, polímeros de propileno, que tengan propiedades particulares, tales como una temperatura de fusión (T_m) más alta. Además, existe la necesidad de mantener la actividad o productividad a un nivel alto deseado y, a la misma vez, de producir polímeros que tengan una T_m más alta.

50 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de hallar nuevos catalizadores para la polimerización de olefinas, que sean capaces de producir polímeros con las propiedades deseadas y que tengan una alta actividad y/o productividad. Además, resulta altamente deseado, en muchas aplicaciones de polímero, que los residuos inorgánicos, por ejemplo, los residuos de sílice, en el producto final, se reduzcan tanto como sea posible.

55 Como consecuencia, los inventores se propusieron desarrollar un catalizador que tuviera un comportamiento de polimerización superior al de los sistemas catalíticos de polimerización mencionados anteriormente con respecto a una o más de las siguientes características:

- 60 - una actividad más alta (para la homo y copolimerización de propileno y etileno, en especial, para la polimerización de propileno-etileno);
- una cinética superior (en términos de rendimiento de catalizador con el paso del tiempo);
- una temperatura de fusión alta.

Asimismo, a menudo se desea un contenido de ceniza bajo.

65 Los presentes inventores han hallado, en la actualidad, una nueva clase de catalizadores de polimerización de

olefinas, que son capaces de solucionar los problemas desvelados anteriormente, catalizadores que no se han descrito previamente en la técnica. En particular, la invención combina el uso de cocatalizadores de aluminóxano y basados en boro en catalizadores sólidos que no contienen ningún material de soporte externo, esencialmente preparados usando los principios básicos del documento WO03/051934.

La invención proporciona un material de catalizador sólido, en el que no se usa ningún material de soporte de sílice y que presenta un aumento destacable en cuanto a la actividad. Esto evita cualquier problema relacionado con el uso de los catalizadores soportados de manera convencional, tales como los catalizadores soportados sobre sílice, sin perjudicar a la actividad y la productividad.

Aunque tanto los cocatalizadores de aluminóxano como basados en boro se conocen bien en la técnica, estos se usan normalmente como alternativas. Sin embargo, también se conoce el uso de activadores de boro junto con aluminóxanos en algunas circunstancias.

El documento EP-A-0574258 desvela el uso de compuestos de boro junto con aluminóxanos en catalizadores de sitios individuales. Sin embargo, los catalizadores son homogéneos y estos se usan en la polimerización homogénea en la que se pudo observar un aumento de la actividad.

En J Macromol. Chem Phys, 199, 2409-2416 (1998), existe una divulgación del uso de catalizadores de tipo metalloceno de geometría restringida con un activador tanto de metil aluminóxano como de trispentafluorofenil boro. En el contexto de la polimerización de polietileno en fase de solución, se halló que la cantidad del activador de boro tenía una gran influencia sobre la actividad del catalizador.

En la literatura, también existen 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 probó una catálisis heterogénea, es decir, cuando los catalizadores se soportaron sobre sílice, la actividad fue menor que la lograda usando activadores de MAO solos.

Sin embargo, el documento WO 1998/040418 desvela que cuando se usaban tipos específicos de compuestos de boro, en particular, ácidos borónicos de alquilo o arilo (RB(OR')₂), o compuestos de boro cíclicos, boroxanos, con catalizadores de metalloceno soportados sobre sílice en combinación con aluminóxanos, se observaba mayor actividad para la polimerización de etileno-buteno.

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

Los presentes inventores han hallado, de manera sorprendente, que el uso de cocatalizadores basados en boro, en especial, boratos, y cocatalizadores de aluminóxano en combinación en un catalizador de metalloceno sólido, pero no soportado, permite la formación de un catalizador que permite aumentos en las actividades y productividad del catalizador en la polimerización de olefinas, tal como la polimerización de etileno y propileno. Esto es particularmente cierto para la homo o copolimerización de propileno con monómeros de olefina de 2 a 10 átomos de C y, en especial, para la copolimerización de propileno-etileno. Asimismo, disponiendo del catalizador de la invención, se pueden preparar homo o copolímeros de propileno con una temperatura de fusión más alta.

Sumario de la invención

Por tanto, observado desde un aspecto, la invención se refiere a un catalizador que comprende

- (i) un complejo de metalloceno de un metal del grupo (IV), comprendiendo dicho metalloceno al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;
- (ii) un cocatalizador de boro; y
- (iii) un cocatalizador de aluminóxano;

estando dicho catalizador en forma sólida, preferentemente en forma de partículas sólidas, y estando libre de un vehículo externo; y obtenible mediante un proceso en el que

- (a) se forma un sistema de emulsión de líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión de líquido/líquido una solución de los componentes (i) a (iii) de catalizador dispersados en un disolvente para formar gotas dispersadas;
- (b) se forman partículas sólidas mediante la solidificación de dichas gotas dispersadas; y
- (c) se prepolimerizan las partículas sólidas.

Preferentemente, los cocatalizadores de boro son cocatalizadores de tipo borato.

El proceso para la obtención del catalizador sólido de la invención implica una Etapa (c) de prepolimerización en la que el catalizador sólido de la Etapa (b) se prepolimeriza con al menos un monómero de alfa-olefina y, opcionalmente, uno o más comonómeros de alfa-olefina C₃-C₁₀.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la fabricación de un catalizador que comprende formar un sistema de emulsión de líquido/líquido, que comprende una solución de componentes de catalizador

- (i) un complejo de metalloceno de un metal del grupo (IV) que comprende al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;
- (ii) un cocatalizador que contiene boro; y
- (iii) un cocatalizador de aluminóxano;

dispersados en un disolvente para formar gotas dispersadas, y solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas; y prepolimerizar dichas partículas sólidas con al menos un monómero de alfa-olefina y, opcionalmente, uno o más comonómeros de alfa-olefina C₃-C₁₀ (diferentes).

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona el uso, en la polimerización de olefinas, de un catalizador, tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, en especial, para la formación de una poliolefina, en especial, un polietileno o polipropileno, en especial, copolímeros de los mismos, con monómeros de olefina de 2 a 10 átomos de C, preferentemente de 2 a 6 átomos de C, en especial, 2, 4 o 6 átomos de C.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la polimerización de al menos una olefina que comprende polimerizar al menos una olefina en presencia de un catalizador, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento, en especial, un polietileno o polipropileno o copolímeros de los mismos, con monómeros de olefina de 2 a 10 átomos de C, preferentemente de 2 a 6 átomos de C, en especial, 2, 4 o 6 átomos de C.

Se logran beneficios especiales cuando los catalizadores de la invención se usan para la formación de un copolímero de propileno-etileno aleatorio. El proceso es un proceso de polimerización heterogénea que comprende al menos una etapa de polimerización en fase de suspensión y/o gaseosa.

Definiciones

Los catalizadores de la invención son sólidos, pero no contienen un vehículo externo. Por vehículo externo se entiende un soporte, tal como sílice o alúmina, sobre el que se podría llevar un metalloceno. El catalizador sólido de la invención está diseñado para su uso en las polimerizaciones heterogéneas. Los catalizadores en la polimerización heterogénea permanecen esencialmente en forma sólida en el medio de reacción en las condiciones de polimerización.

El término polipropileno se refiere a un polímero en el que el propileno forma la mayor parte de las unidades de monómero presentes. El término polietileno se refiere a un polímero en el que el etileno forma la mayor parte de las unidades de monómero presentes.

Descripción detallada de la invención

Complejo de metalloceno

La invención se puede efectuar con cualquier complejo de metalloceno de un metal del grupo (IV) que tenga al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo.

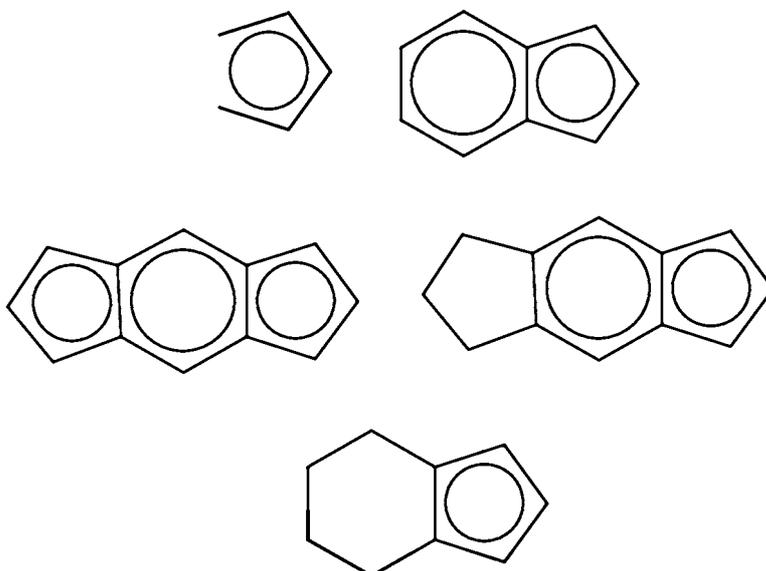
El ligando del grupo de tipo ciclopentadienilo se ha descrito ampliamente en la literatura científica y de patentes durante aproximadamente veinte años. Esencialmente, cualquier ligando que contenga la estructura general:



se puede emplear en el presente documento.

El ligando de tipo ciclopentadienilo puede ser un ligando de ciclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o condensado, por ejemplo, un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido, tetrahydroindenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido.

5 Por lo tanto, los ligandos adecuados incluyen:



10

que, obviamente, pueden estar sustituidos. Se prefiere el uso de ligandos de indenilo. Por lo tanto, el complejo de metaloceno de la invención no debe comprender un único ligando de tipo ciclopentadienilo. Preferentemente, están presentes dos de tales ligandos de tipo ciclopentadienilo, idealmente unidos mediante un grupo puente. El patrón de sustitución en los dos ligandos puede ser el mismo o diferente. Por lo tanto, los metalocenos de uso en la presente invención pueden ser simétricos o asimétricos.

15

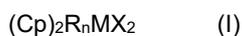
Los dos ligandos de ciclopentadienilo de la presente invención pueden estar puenteados o no puenteados, tal como se conoce bien en la técnica. En general, se prevé que los principios de la presente invención se pueden aplicar a cualquier sistema de ligando de tipo bis ciclopentadienilo.

20

El complejo de metaloceno comprenderá al menos un ion de metal del grupo (IV), tal como se conoce bien. Este se enlazará a η con los anillos de tipo ciclopentadienilo. Tales metales enlazados a η son, normalmente, Zr, Hf o Ti, en especial, Zr o Hf.

25

En una realización preferida, el complejo de metaloceno es un compuesto de Fórmula (I)



30

en la que:

cada Cp es, de manera independiente, un ligando de ciclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o condensado, por ejemplo, un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido;

35

siendo el uno o más sustituyentes opcionales seleccionados, de manera independiente, preferentemente de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20 o arilalquilo C7-C20), cicloalquilo C3-C12, que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo/s en el resto de anillo, heteroarilo C6-C20, haloalquilo C1-C20, $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$, $-SR''$, $-PR''_2$, OR'' o $-NR''_2$,

40

cada R'' es, de manera independiente, un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12 o arilo C6-C20; o, por ejemplo, en el caso de $-NR''_2$, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis elementos, junto con el átomo de nitrógeno al que estos se unen;

45

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 el/los heteroátomo/s puede/n ser, por ejemplo, átomo/s de Si, Ge y/u O, en el que cada uno de los átomos de puente puede llevar, de manera independiente, sustituyentes, tales como sustituyentes de alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, tri(alquil C1-C20)siloxi o arilo C6-C20; o un puente de 1-3, por ejemplo, uno o dos, heteroátomos, tales como átomo/s de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo, $-SiR^{10}_2-$, en el que cada R¹⁰ es, de manera independiente, alquilo C1-C20, cicloalquilo C3-12, arilo C6-C20 o un residuo de tris(alquil C1-C20)sililo, tal como trimetilsililo;

50

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

cada X es, de manera independiente, un ligando de sigma, tal como H, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20, ariloxi C6-C20, arilalquilo C7-C20, arilalqueno C7-C20, -SR", -PR"³, -SiR"³, -OSiR"³, -NR"² o -CH₂-Y, en el que Y es arilo C6-C20, heteroarilo C6-C20, alcoxi C1-C20, ariloxi C6-C20, NR"², -SR", -PR"³, -SiR"³ o -OSiR"³;

cada uno de los restos de anillo mencionados anteriormente solos o como parte de otro resto como el sustituyente para Cp, X, R" o R¹ se puede sustituir, adicionalmente, por ejemplo, con alquilo C1-C20, que puede contener átomos de Si y/u O;

n es 0 o 1.

De manera adecuada, en cada X como -CH₂-Y, cada Y se selecciona, de manera independiente, de arilo C6-C20, NR"², -SiR"³ o -OSiR"³. Lo más preferentemente, X como -CH₂-Y es bencilo. Cada X diferente de -CH₂-Y es, de manera independiente, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, arilo C6-C20, arilalqueno C7-C20 o -NR"², tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, -N(alquilo C1-C20)₂.

Preferentemente, cada X es halógeno, metilo, fenilo o -CH₂-Y y cada Y es, de manera independiente, tal como se ha definido anteriormente.

Cp es preferentemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido, tal como se ha definido anteriormente. De manera ideal, Cp es un ciclopentadienilo o indenilo.

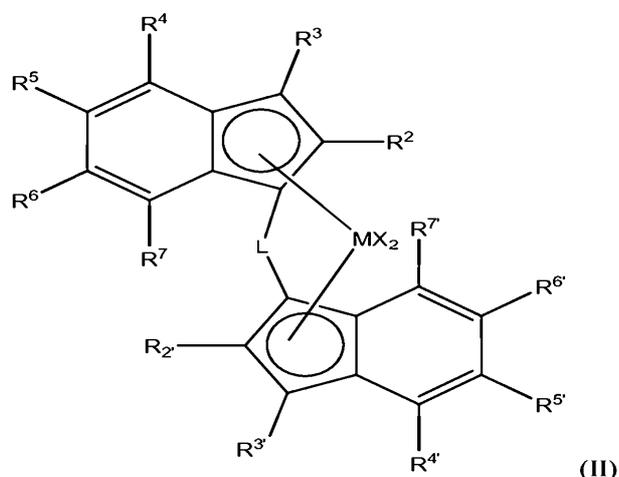
En un subgrupo adecuado de los compuestos de Fórmula (I), cada Cp lleva, de manera independiente, 1, 2, 3 o 4 sustituyentes, tal como se ha definido anteriormente, preferentemente 1, 2 o 3, tal como 1 o 2 sustituyentes, que se seleccionan preferentemente de alquilo C1-C20, arilo C6-C20, arilalquilo C7-C20 (en el que el anillo de arilo solo o como parte de un resto adicional puede estar sustituido adicionalmente, tal como se ha indicado anteriormente), -OSiR"³, en el que R" es tal como se ha indicado anteriormente, preferentemente alquilo C1-C20.

R, si está presente, es preferentemente un puente de metileno, etileno o sililo, mientras que el sililo puede estar sustituido, tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, un (dimetil)Si=, (metilfenil)Si=, (metilciclohexil)sililo= o (trimetilsililmetil)Si=; n es 0 o 1. Preferentemente, R" es diferente de hidrógeno.

Un subgrupo específico incluye los metalocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con dos ligandos de eta⁵ que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo puenteados o no puenteados, opcionalmente sustituidos con, por ejemplo, siloxi o alquilo (por ejemplo, alquilo C1-6), tal como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos de indenilo no puenteados o puenteados, opcionalmente sustituidos en cualquiera de los restos de anillo con, por ejemplo, siloxi o alquilo, tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, en las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 7-. Los puentes preferidos son etileno o -SiMe₂.

La preparación de los metalocenos se puede llevar a cabo de acuerdo con o de manera análoga a los métodos conocidos a partir de la literatura y se encuentra dentro de la experiencia de una persona experta en el campo. Por tanto, para la preparación, véase, por ejemplo, el documento EP-A-129 368, para los ejemplos de compuestos, en los que el átomo de metal lleva un ligando de -NR"², véanse, entre otros, los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Para la preparación, véanse también, por ejemplo, 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 metaloceno de la invención se describe mediante la Fórmula (II):



5 en la que

M es un metal del grupo (IV), en especial, zirconio o hafnio;
cada X es un ligando de sigma;

10 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀ (tal como arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀) o tri(alquil C₁-C₂₀)sililo;

R² y R^{2'} son cada uno, de manera independiente, H o un radical de hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

15 R³ y R^{3'} son cada uno, de manera independiente, H o un radical de hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R⁴ o R^{4'} son cada uno, de manera independiente, un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

20 R⁵ y R^{5'} son cada uno, de manera independiente, H o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno;

R⁶ y R^{6'} son cada uno, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R⁷ y R^{7'} son cada uno, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

25 R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ o dos grupos R¹ sobre átomos de carbono adyacentes tomados en conjunto pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 elementos condensado con el grupo R⁴ o R^{4'}, estando dicho anillo por sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

o R⁵ y R⁶ y/o R^{5'} y R^{6'} tomados en conjunto forman un anillo de 4-7 elementos condensado con el anillo de benceno del resto de indenilo, conteniendo, opcionalmente, dicho anillo heteroátomos de los grupos 14-16, estando cada átomo que forma dicho anillo opcionalmente sustituido con al menos un radical de R¹.

30 En el contexto de los compuestos de Fórmula (II), el término grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ cubre cualquier grupo C₁₋₂₀ que comprenda carbono e hidrógeno únicamente. Cualquier grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ es preferentemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₅, más preferentemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀, en especial, un grupo hidrocarbilo C₁₋₆.

35 Por lo tanto, el término grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ incluye alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalqueno C₃₋₂₀, grupos arilo C₆₋₂₀, grupos alquilarilo C₇₋₂₀ o grupos arilalquilo C₇₋₂₀.

40 A menos que se indique de otra manera, los grupos hidrocarbilo C₁₋₂₀ preferidos son los grupos alquilo C₁₋₂₀ o los grupos arilo C₆₋₂₀, en especial, los grupos alquilo C₁₋₁₀ o los grupos arilo C₆₋₁₀, por ejemplo, grupos alquilo C₁₋₆. Los grupos hidrocarbilo más especialmente preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, tercbutilo, fenilo o bencilo.

El término halógeno incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, en especial, grupos cloro, cuando se relacionan con la definición de complejo.

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

Cualquier grupo que incluya "uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16" significa preferentemente Si, O, S o N. Los grupos N pueden presentarse como -NH- o -NR¹¹- en el que R¹¹ es alquilo C₁₋₁₀. Preferentemente, cualquier heteroátomo es un átomo de oxígeno. El heteroátomo puede formar el primer átomo en una cadena, por ejemplo, formando un grupo alcoxi.

5 El estado de oxidación del ion de metal se rige principalmente por la naturaleza del ion de metal en cuestión y la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ion de metal. Sin embargo, normalmente los iones de metal estarán en el estado de oxidación 3+ o 4+, en especial 4+.

10 Se apreciará que, en los complejos de la invención, el ion de metal M está coordinado por los ligandos X para satisfacer la valencia del ion de metal y para llenar sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos de σ puede variar en gran medida.

15 Se prefiere que los dos ligando multicíclicos que constituyen el complejo de Fórmula (II) sean idénticos. También se prefiere que un sustituyente en un anillo sea el mismo que el sustituyente correspondiente en el otro. Por tanto, R² es preferentemente el mismo que R^{2'} y así sucesivamente. Preferentemente, los compuestos de metaloceno de la presente invención están en su forma racémica (*rac*) o antirracémica.

20 En los compuestos de Fórmula (II):
M es preferentemente Hf o zirconio, en especial, Zr.

25 Cada X, que puede ser el mismo o diferente, es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R⁹, OR⁹, OSO₂CF₃, OCOR⁹, SR⁹, NR⁹₂ o PR⁹₂ en el que R⁹ es un radical alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene, opcionalmente, heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16 o es SiR⁹₃, SiHR⁹₂ o SiH₂R⁹. R⁹ es preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo.

30 Lo más preferentemente, cada X es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆ o un grupo R⁹, por ejemplo, preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo. Lo más preferentemente, X es cloro o un radical de metilo. Preferentemente, ambos grupos X son iguales.

35 L es preferentemente un puente que comprende uno o dos heteroátomos, tales como átomo/s de silicio, por ejemplo, -SiR⁸₂, en el que cada R⁸ es, de manera independiente, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-12, arilo C₆-C₂₀ o un residuo de tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo. Más preferentemente, R⁸ es alquilo C₁₋₆ o ciclohexilo, en especial, metilo. L también puede ser un enlace de alqueno C₁₋₄, por ejemplo, etileno. Lo más preferentemente, L es un puente de 1 o 2 átomos, en especial, un puente de dimetilsililo, metilciclohexilo o etileno.

40 R² y R^{2'} son preferentemente (de manera independiente) un radical de alquilo C₁₋₁₀ lineal o ramificado, como un radical de alquilo C₁₋₆ lineal o ramificado. R¹ es idealmente un radical de alquilo C₁₋₆ lineal, preferentemente un radical de metilo o etilo.

45 Como alternativa, cada R² y R^{2'} es un radical de hidrocarbilo C₄-C₁₀ ramificado en el átomo β para el anillo de ciclopentadienilo, que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16, o es un radical de hidrocarbilo C₃-C₂₀ ramificado en el átomo β para el anillo de ciclopentadienilo en el que el átomo β es un átomo de Si. Idealmente en esta realización, cada R² y R^{2'} es un grupo alquilo beta C₄₋₁₀ ramificado, tal como un grupo isobutilo.

R³ y R^{3'} son preferentemente H.

50 R⁴ y R^{4'} son preferentemente un grupo fenilo opcionalmente sustituido. El grupo fenilo puede comprender 1, 2 o 3 sustituyentes, preferentemente 0, 1 o 2 sustituyentes, por ejemplo, grupos alquilo C₁₋₆. Por lo tanto, altamente preferentemente, el sustituyente de R¹ en el anillo de fenilo es un grupo alquilo C₄₋₆ lineal o ramificado, por ejemplo, *terc* butilo.

55 Preferentemente, se lleva aquel sustituyente para al enlace para el anillo de indenilo en el que únicamente está presente un sustituyente. Si están presentes dos sustituyentes en el anillo de fenilo, estos están situados preferentemente en 3,5 en el anillo de Ph (es decir, ambos meta al indenilo), tal como 3,5-ditercbutilfenilo.

60 R⁵ y R^{5'} son preferentemente H, alquilo OC₁₋₂₀, pH o un grupo alquilo C₁₋₂₀, más preferentemente H, un grupo alquilo OC₁₋₁₀ o alquilo C₁₋₁₀, tal como H, un grupo alquilo OC₁₋₆ o alquilo C₁₋₆. Si uno de R⁵ o R^{5'} es H, se prefiere que el otro no sea H. R⁵ es preferentemente H.

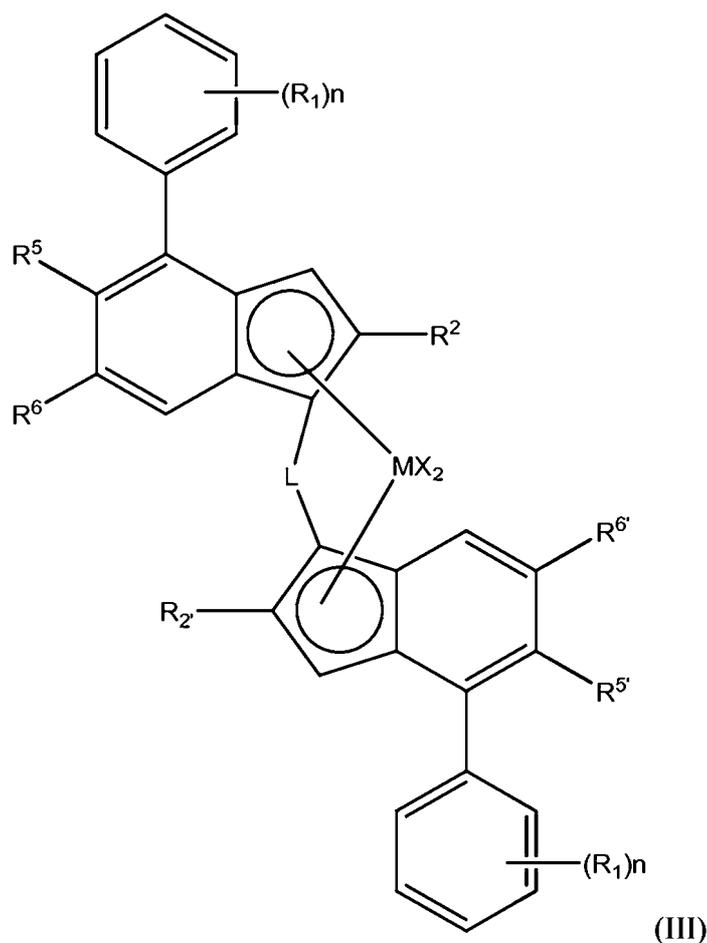
65 R⁶ y R^{6'} son preferentemente H, alquilo C₁₋₁₀, tal como alquilo C₄₋₁₀ ramificado o un cicloalquilo opcionalmente sustituido con alquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. Las opciones preferidas son *terc*-butilo, 1-alquilociclohexilo o 1-alquilociclohexilo. Si uno de R⁶ o R^{6'} es H, se prefiere que el otro no sea H.

En una realización, los metallocenos de la invención son asimétricos. En una realización, tanto $R^{5'}$ como $R^{6'}$ son H y R^5 y R^6 no son H o $R^{5'}$ es H y R^5 , $R^{6'}$ y R^6 no son H.

5 Como alternativa, R^5 y R^6 o $R^{5'}$ y $R^{6'}$ tomados en conjunto forman un anillo de 5 o 6 elementos, tal como un anillo de 5 elementos, que está opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C_{1-6} , preferentemente no sustituidos.

R^7 y $R^{7'}$ son preferentemente H, alquilo OC_{1-6} o alquilo C_{1-4} , idealmente H.

10 Por tanto, los metallocenos preferidos adicionales son de Fórmula (III)



en la que M es Hf o Zr;

15 cada X es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_{1-6} , un grupo 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, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-20} o cicloalquilo C_{3-10} ;

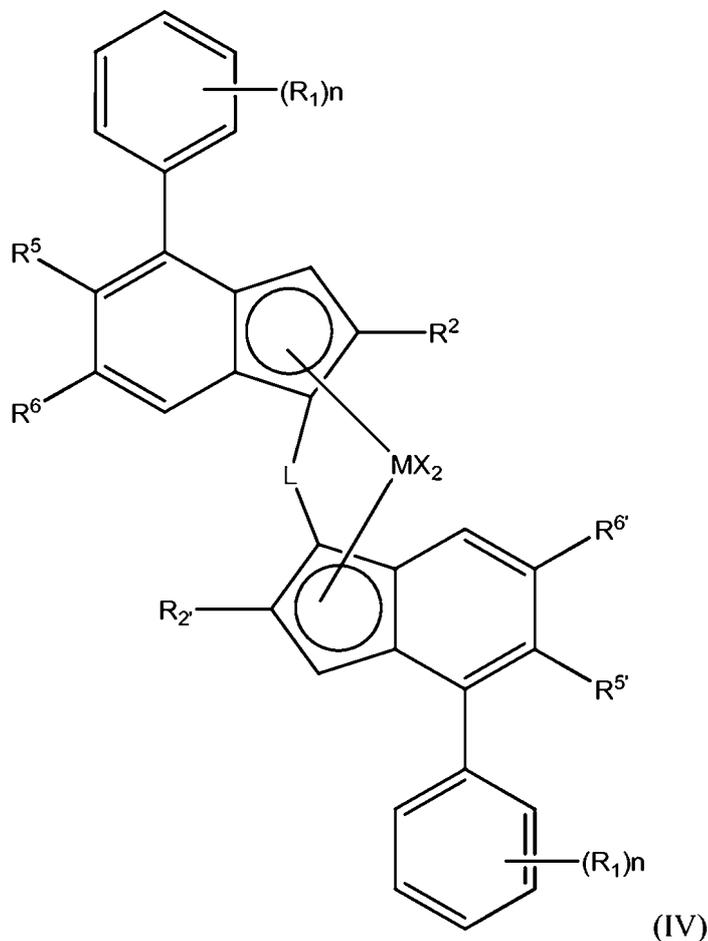
20 R^2 y $R^{2'}$ son cada uno, de manera independiente, H, un alquilo C_{1-6} lineal o alquilo C_{4-10} ramificado, en especial, metilo o isobutilo; n es, de manera independiente, 0, 1 o 2;

R^1 es, de manera independiente, un grupo alquilo C_{1-6} ;

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

25 R^6 y $R^{6'}$ son cada uno, de manera independiente, hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ; o R^5 y R^6 y/o $R^{5'}$ y $R^{6'}$ tomados en conjunto forman un anillo de 5-6 elementos condensado con el anillo de benceno del resto de indenilo que está opcionalmente sustituido con un radical de R_1 .

En una realización todavía más preferida, el complejo de metalloceno es de Fórmula (IV)



- 5 en la que M es Hf o Zr;
 cada X es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;
 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;
 10 R² y R^{2'} son cada uno, de manera independiente, alquilo C₁₋₆, tal como metilo;
 n es, de manera independiente, 0, 1 o 2;
 R¹ es, de manera independiente, un grupo alquilo C₃₋₆;
 R⁵ y R^{5'} son cada uno, de manera independiente, H, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo alquilo OC₁₋₆;
 15 R⁶ y R^{6'} son cada uno, de manera independiente, un H o un grupo alquilo C₁₋₆; o
 R⁵ y R⁶ y/o R^{5'} y R^{6'} tomados en conjunto forman un anillo de 5 elementos no sustituido condensado con el anillo de benceno del resto de indenilo.

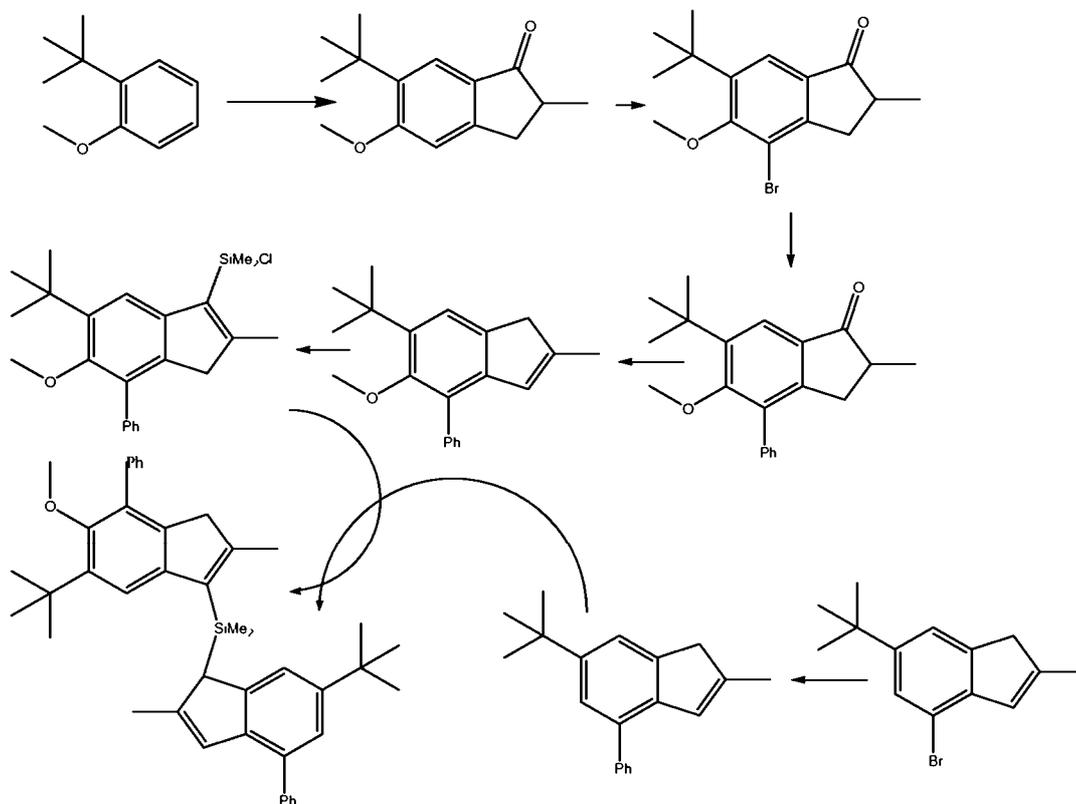
20 Los metallocenos particularmente preferidos incluyen aquellos de los documentos WO2002/002576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052 o WO2011/076780 o del documento WO2006/060544, tales como dicloruro de f rac-ciclohexil(metil)silanodiilbis[2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil]zirconio o ligandos de 2-metil-4-fenilindenilo puenteados.

Síntesis

25 Los ligandos requeridos para formar los catalizadores de la invención se pueden sintetizar mediante cualquier proceso y el químico orgánico experto será capaz de elaborar diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligandos necesarios. El documento WO2007/116034 desvela la química necesaria y se incorpora en el presente documento a modo de referencia. Los protocolos sintéticos también se pueden encontrar, en general, en los documentos WO200202576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052 y WO2011/076780.

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

la invención:

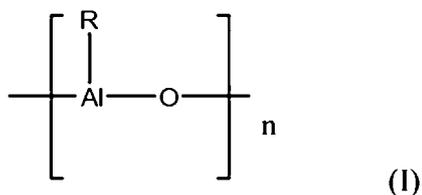


5 Esquema 1

Cocatalizador

10 A fin de formar una especie catalítica activa, habitualmente resulta necesario el empleo de un cocatalizador, tal como se conoce bien en la técnica. La presente invención requiere el uso de tanto un cocatalizador de aluminoxano como un cocatalizador que contenga boro.

El cocatalizador de aluminoxano puede ser uno de Fórmula:



15 en la que n es normalmente de 6 a 20 y R tiene el significado de más adelante.

20 Los aluminoxanos se forman en hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo, aquellos de la Fórmula AlR_3 , AlR_2Y y $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ en las que R puede ser, por ejemplo, alquilo C1-C10, preferentemente alquilo C1-C5 o cicloalquilo C3-10, aralquilo C7-C12 o alcarilo y/o fenilo o naftilo y en las que Y puede ser hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo o alcoxi C1-C10, preferentemente 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 proceso de acuerdo con la invención es el metilaluminoxano (MAO). Puesto que los aluminoxanos usados de acuerdo con la invención como cocatalizadores no son, debido a su modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de las soluciones de aluminoxano en lo sucesivo en el presente documento se basa en su contenido de aluminio.

Sin embargo, se ha hallado, de manera sorprendente, que, en el contexto de la catálisis heterogénea, en la que los catalizadores no se soportan sobre ningún vehículo externo o se soportan tal como se ha descrito anteriormente, se pueden lograr aquellas actividades superiores si también se emplea un cocatalizador basado en boro como cocatalizador. El experto apreciará que, en los casos en los que se emplean cocatalizadores basados en boro, resulta normal preactivar los complejos mediante la reacción de los mismos con un compuesto de alquilo de aluminio, tal como TIBA. Este procedimiento es bien conocido y se puede usar cualquier alquilo de aluminio adecuado, por ejemplo, Al(alquilo C₁₋₆)₃.

La presente invención combina el uso de cocatalizadores de boro con aluminóxanos en lugar de la combinación de estos alquilos de aluminio sencillos y cocatalizadores de boro.

Los catalizadores basados en boro de interés incluyen compuestos de boro que contienen un ion 3⁺ de borato, es decir, compuestos de borato. Estos compuestos contienen, en general, un anión de Fórmula:



en la que Z es un derivado de fenilo opcionalmente sustituido, siendo dicho sustituyente un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo haloalquilo C₁₋₆ o halo. Las opciones preferidas son metilo, fluoro o trifluorometilo. Lo más preferentemente, el grupo fenilo está perfluorado o no sustituido.

Tales cocatalizadores iónicos contienen preferentemente un anión de no coordinación, tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato y tetrafenilborato.

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



en las que Q es, de manera independiente, H, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, fenilalquilenilo C₁₋₆ 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. Por lo tanto, los grupos Ph sustituidos preferidos incluyen fenilo para-sustituido, preferentemente p-Br-fenilo o p-nitrofenilo, toliilo o dimetilfenilo.

Se prefiere que al menos un grupo Q sea H, por tanto, los compuestos preferidos son aquellos de Fórmula:



Los grupos fenilalquilo C₁₋₆ preferidos incluyen bencilo.

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, en especial, dimetilamonio o N,N-dimetilnilinio. El uso de piridinio como ion es una opción adicional.

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

Un contraión más preferido es tritilo (CPh₃⁺) o análogos del mismo en los que el grupo Ph se funcionaliza para llevar uno o más grupos alquilo. Por lo tanto, los boratos altamente preferidos de uso en la invención comprenden el ion de tetraquis(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-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilniliniotetra(fenil)borato, N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilfosfoniotetraquis(fenil)borato, trietilfosfoniotetraquis(fenil)borato, difenilfosfoniotetraquis(fenil)borato, tri(metilfenil)fosfoniotetraquis(fenil)borato, tri(dimetilfenil)fosfoniotetraquis(fenil)borato o ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se da preferencia a trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, (N,N-dimetilniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato).

Se ha hallado, de manera sorprendente, que determinados cocatalizadores de boro son especialmente preferidos. Por lo tanto, los boratos preferidos de uso en la invención comprenden el ion de tritilo. Por tanto, el uso de N,N-dimetilamonio-tetraquispentafluorofenilborato y $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ y análogos de los mismos son, por lo tanto, favorecidos.

5 Las cantidades adecuadas de cocatalizador serán bien conocidas por el experto.

La relación de boro respecto al ion de metal del metaloceno en la alimentación se puede encontrar en el intervalo de 1:10 a 10:1 mol/mol, preferentemente de 1:5 a 5:1, en especial, de 1:5 a 2:1 mol/mol.

10 La relación de Al en el aluminóxano respecto al ion de metal del metaloceno se puede encontrar en el intervalo de 1:1 a 1.200:1 mol/mol, preferentemente de 1:1 a 500:1, en especial, de 1:1 a 250:1 mol/mol.

15 Fabricación del catalizador

El complejo de metaloceno de la presente invención se usa en combinación con los cocatalizadores como catalizador para la polimerización de olefinas. El catalizador de la invención está en forma sólida y no soportada. Por tanto, no se usa ningún vehículo externo, pero el catalizador se presenta todavía en forma de partículas sólidas. Por tanto, no se emplea ningún material de soporte externo, tal como vehículo orgánico o inorgánico inerte, tal como, por ejemplo, sílice.

20 Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida, pero sin usar un vehículo externo, se usa un sistema de emulsión de líquido/líquido.

25 El proceso implica formar componentes de catalizador de dispersión (i) (el complejo) y (ii) + (iii) (los cocatalizadores) en un disolvente y solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

30 En el presente caso, se prefiere, en particular, que el aluminóxano se ponga en contacto con el metaloceno antes de que se añada el borato. Tanto los componentes de cocatalizador como el metaloceno están presentes preferentemente en una solución.

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

40 Este proceso permite la fabricación de partículas de catalizador activo con una morfología mejorada, por ejemplo, con un tamaño de partícula predeterminado, forma esférica, estructura compacta, excelentes propiedades de superficie, 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 lisa, estas pueden ser compactas en cuanto a la naturaleza y se pueden distribuir los componentes de catalizador activo de manera uniforme a través de las partículas de catalizador.

45 Se pueden combinar los compuestos de formación del catalizador en una solución que se dispersa en el disolvente inmiscible o, como alternativa, se pueden preparar al menos dos soluciones de catalizador separadas para cada parte de los compuestos de formación del catalizador, que, a continuación, se dispersan de manera sucesiva en el disolvente.

50 En un método preferido para la formación del catalizador, se pueden preparar al menos dos soluciones separadas para cada parte de dicho catalizador, que, a continuación, se dispersan de manera sucesiva en el disolvente inmiscible.

55 Más preferentemente, una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y los cocatalizadores se combina con el disolvente para formar una emulsión en la que ese disolvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende los componentes de catalizador forma la fase dispersada (fase discontinua) en forma de gotas dispersadas. A continuación, las gotas se solidifican para formar partículas de catalizador sólidas y las partículas sólidas se separan del líquido y, opcionalmente, se lavan y/o secan. El disolvente que forma la fase continua puede ser inmiscible en la solución de catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión.

60 La expresión "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no completamente miscible con la solución en fase dispersada.

65 Preferentemente, dicho disolvente es inerte en relación con los compuestos del sistema catalítico que se producen. La divulgación completa del proceso necesario se puede encontrar en el documento WO03/051934, que se

incorpora en el presente documento a modo de referencia.

5 El disolvente inerte debe ser químicamente inerte al menos en las condiciones (por ejemplo, temperatura) usadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, el disolvente de dicha fase continua no contiene disuelta en el mismo ninguna cantidad significativa de compuestos de formación del catalizador. Por tanto, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotas a partir 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).

10 Los términos "inmovilización" y "solidificación" se usan en el presente documento de manera intercambiable para el mismo fin, es decir, para la formación de partículas de catalizador sólidas de flujo libre en ausencia de un vehículo en forma de partículas poroso externo, tal como sílice. La solidificación se produce, por tanto, dentro de las gotas. Dicha etapa se puede efectuar de diversas maneras, tal como se desvela en dicho documento WO03/051934. Preferentemente, la solidificación está causada por un estímulo externo al sistema de emulsión, tal como un cambio de temperatura que causa la solidificación. Por tanto, en dicha etapa, el/los componente/s de catalizador permanece/n "fijo/s" dentro de las partículas sólidas formadas. También resulta posible que uno o más de los componentes de catalizador intervengan en la reacción de solidificación/inmovilización.

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

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

25 La invención también resulta ventajosa a nivel industrial, puesto que permite que la preparación de las partículas sólidas se lleve a cabo como un procedimiento de un solo recipiente. Los procesos continuos o semicontinuos también son posibles para la producción del catalizador.

30 Fase dispersada

Los principios para la preparación de sistemas de emulsión de dos fases se conocen en el campo químico. Por tanto, con el fin de formar el sistema líquido de dos fases, la solución del/de los componente/s de catalizador y el disolvente usado como fase líquida continua han de ser esencialmente inmiscibles al menos durante la etapa de dispersión. Esto se puede lograr de una manera conocida, por ejemplo, mediante la elección de dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión/etapa de solidificación en consecuencia.

35 Se puede emplear un disolvente para formar la solución del/de los componente/s de catalizador. Se elige dicho disolvente de modo que disuelva dicho/s componente/s de catalizador. El disolvente puede ser preferentemente un disolvente orgánico, tal como el usado en el campo, que comprenda un hidrocarburo opcionalmente sustituido, tal como hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático, lineal o ramificado, tal como un alcano lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contenga halógeno.

40 Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos son tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. El tolueno es un disolvente preferido. La solución puede comprender uno o más disolventes. Por tanto, tal disolvente se puede usar para facilitar la formación de la emulsión y, normalmente, no forma parte de las partículas solidificadas, pero, por ejemplo, se retira después de la etapa de solidificación junto con la fase continua.

45 Como alternativa, un disolvente puede intervenir en la solidificación, por ejemplo, un hidrocarburo inerte que tenga un alto punto de fusión (ceras), tal como de por encima de 40 °C, de manera adecuada, por encima de 70 °C, por ejemplo, por encima de 80 °C o 90 °C, se puede usar como disolvente de la fase dispersada para inmovilizar los compuestos de catalizador dentro de las gotas formadas.

50 En otra realización, el disolvente consiste parcial o completamente en un monómero líquido, por ejemplo, un monómero de olefina líquido diseñado para polimerizarse en una etapa de inmovilización de "prepolimerización".

55 Fase continua

60 El disolvente usado para formar la fase líquida continua es un disolvente individual o una mezcla de diferentes disolventes y puede ser inmiscible con la solución de los componentes de catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, dicho disolvente es inerte en relación con dichos compuestos.

65 La expresión "inerte en relación con dichos compuestos" significa en el presente documento que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir, no se somete a ninguna reacción química con ningún componente de formación del catalizador. Por tanto, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotas a partir 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 prefiere que los componentes de catalizador usados para la formación del catalizador sólido no sean solubles en el disolvente de la fase líquida continua. Preferentemente, dichos componentes de catalizador son esencialmente insolubles en dicho disolvente de formación de fase continua.

La solidificación se produce esencialmente después de que se formen las gotas, es decir, la solidificación se efectúa dentro de las gotas, por ejemplo, causando una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotas. Asimismo, incluso si se añade algún agente de solidificación al sistema por separado, este reacciona dentro de la fase de gota y ningún componente de formación del catalizador pasa a la fase continua.

El término "emulsión" usado en el presente documento abarca tanto sistemas bifásicos como multifásicos.

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

Los hidrocarburos "semi fluorados" también incluyen tales hidrocarburos en los que los bloques de -C-F y -C-H se alternan. La expresión "altamente fluorados" significa que la mayoría de las unidades de -C-H se reemplazan con unidades de -C-F. El término "perfluorado/s" significa 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, N.º 6 y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science.

Etapas de dispersión

La emulsión se puede formar mediante cualquier medio conocido en la técnica: mediante el mezclado, tal como mediante la agitación de dicha solución enérgicamente para dicho disolvente que forma la fase continua o por medio de molinos de mezclado o por medio de ondas ultrasónicas, o mediante el uso del denominado método de cambio de fase para la preparación de la emulsión mediante la formación, en primer lugar, de un sistema homogéneo que, a continuación, se transfiere mediante el cambio de la temperatura del sistema a un sistema bifásico de tal manera que se formen las gotas.

El estado de dos fases se mantiene durante la etapa de formación de la emulsión y la etapa de solidificación, tal como, por ejemplo, mediante una agitación adecuada.

Adicionalmente, se pueden usar agentes de emulsificación/estabilizantes de emulsión, preferentemente de una manera conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para los fines dichos, por ejemplo, los tensioactivos, por ejemplo, una clase basada en hidrocarburos (incluyendo hidrocarburos poliméricos con un peso molecular de, por ejemplo, hasta 10.000 y, opcionalmente, interrumpidos con un heteroátomo/heteroátomos), preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi o altamente fluorados que tienen, opcionalmente, un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CRⁿ=CH₂, en el que Rⁿ es hidrógeno o un grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o alquino C2-20, grupos oxo, éteres cíclicos y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como grupos alcoxi y alquil éster de ácido carboxílico, o preferentemente hidrocarburos semi, altamente o perfluorados que tienen un terminal funcionalizado se pueden usar. Los tensioactivos se pueden añadir a la solución de catalizador, que forma la fase dispersada de la emulsión, para facilitar la formación de la emulsión y para estabilizar la emulsión.

Como alternativa, un adyuvante de emulsificación/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 disolvente que forma la fase continua. El producto de reacción obtenido actúa como adyuvante de emulsificación o estabilizante real en el sistema de emulsión formado.

Los ejemplos de los precursores de tensioactivo que se pueden usar para la formación de dicho producto de reacción incluyen, por ejemplo, los tensioactivos conocidos que llevan al menos un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CRⁿ=CH₂, en el que Rⁿ es hidrógeno o un 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 alquil éster de ácido carboxílico; por ejemplo, hidrocarburos semi, altamente o perfluorados que llevan uno o más de dichos grupos funcionales. Preferentemente, el precursor de tensioactivo tiene una funcionalidad de terminal tal como se ha definido anteriormente.

El compuesto que reacciona con tal precursor de tensioactivo está contenido preferentemente en la solución de catalizador y puede ser un aditivo adicional o uno o más de los compuestos de formación del catalizador. Tal compuesto es, por ejemplo, un compuesto del grupo 13 (por ejemplo, MAO y/o un compuesto de alquilo de aluminio y/o un compuesto de metal de transición).

Si se usa un precursor de tensioactivo, este preferentemente se hace reaccionar en primer lugar con un compuesto de la solución de catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición. En una realización, por ejemplo, un alcohol C1-n altamente fluorado (de manera adecuada, C4-30 o C5-15) (por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), un óxido (por ejemplo, propenóxido) o éster de acrilato se hace reaccionar con un cocatalizador para formar el tensioactivo "real". A continuación, se añade una cantidad adicional de cocatalizador y el compuesto de metal de transición a dicha solución y la solución obtenida se dispersa en el disolvente que forma la fase continua. La solución de tensioactivo "real" se puede preparar antes de la etapa de dispersión o en el sistema dispersado. Si dicha solución se prepara antes de la etapa de dispersión, entonces la solución de tensioactivo "real" preparada y la solución de metal de transición se pueden dispersar de manera sucesiva (por ejemplo, la solución de tensioactivo en primer lugar) en el disolvente inmiscible o se pueden combinar entre sí antes de la etapa de dispersión.

Solidificación

La solidificación del/de los componente/s de catalizador en las gotas dispersadas se puede efectuar de diversas maneras, 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, en función de los compuestos usados y/o la velocidad de solidificación deseada, con o sin un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura del sistema.

En una realización particularmente preferida, la solidificación se efectúa después de que se forme el sistema de emulsión mediante el sometimiento del sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. Las diferencias de temperatura son, por ejemplo, de 5 a 100 °C, tales como de 10 a 100 °C o de 20 a 90 °C, tales como de 50 a 90 °C.

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 se puede someter, por ejemplo, a un cambio de temperatura inmediato (de milisegundos a unos pocos de segundos) con el fin de lograr una solidificación instantánea del/de los componente/s dentro de las gotas. El cambio de temperatura adecuado, es decir, un aumento o una disminución en la temperatura de un sistema de emulsión, requerido para la velocidad de solidificación deseada de los componentes, no puede estar limitado a cualquier intervalo específico, sino que depende de manera natural del sistema de emulsión, es decir, de los compuestos usados y las concentraciones/relaciones de los mismos, así como de los disolventes usados y se escoge en consecuencia. También resulta evidente que se puede usar cualquier técnica que proporcione suficiente efecto de calentamiento o enfriamiento al sistema dispersado para causar la solidificación deseada.

En una realización, el efecto de calentamiento o enfriamiento se obtiene poniendo el sistema de emulsión con una determinada temperatura en un medio de recepción inerte con una temperatura significativamente diferente, por ejemplo, tal como se ha indicado anteriormente, por lo que 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, preferentemente un disolvente o una mezcla de dos o más disolventes, en el que el/los componente/s de catalizador es/son inmiscibles y que son inertes en relación con el/los componente/s de catalizador. Por ejemplo, el medio de recepción comprende el mismo disolvente inmiscible usado como fase continua en la primera etapa de formación de emulsión.

Dichos disolventes se pueden usar solos o como mezcla con otros disolventes, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como alcanos. Preferentemente, se usa un disolvente fluorado como medio de recepción, que puede ser el mismo que la fase continua en la formación de emulsión, por ejemplo, un hidrocarburo perfluorado.

Como alternativa, la diferencia de temperatura se puede efectuar mediante el calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo, hasta 10 °C por minuto, preferentemente de 0,5 a 6 °C por minuto y más preferentemente de 1 a 5 °C por minuto.

En el caso de una masa de fusión, por ejemplo, se usa un disolvente de hidrocarburo para la formación de la fase dispersada, la solidificación de las gotas se puede efectuar mediante el enfriamiento del sistema usando la diferencia de temperatura indicada anteriormente.

Preferentemente, el cambio de "una fase", tal como se puede usar para la formación de una emulsión, también se puede utilizar para la solidificación del contenido catalíticamente activo dentro de las gotas de un sistema de emulsión mediante, de nuevo, la realización de un cambio de temperatura en el sistema dispersado, por lo que el disolvente usado en las gotas se vuelve miscible con la fase continua, preferentemente una fase continua fluorosa,

tal como se ha definido anteriormente, de tal manera que las gotas del disolvente se empobrecen y los componentes de solidificación que permanecen en las "gotas" empiezan a solidificarse. Por tanto, la inmiscibilidad se puede ajustar con respecto a los disolventes y las condiciones (temperatura) para controlar la etapa de solidificación.

5 La miscibilidad de, por ejemplo, los disolventes orgánicos con los disolventes fluorosos se puede encontrar a partir de la literatura y se puede elegir en consecuencia por parte de una persona experta. También están disponibles las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase a partir de la literatura o se pueden determinar usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la teoría de Hildebrand-Scatchard. También se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro indicados anteriormente.

10 Por tanto, de acuerdo con la invención, la totalidad o solo parte de la gota se puede convertir en una forma sólida. El tamaño de la gota "solidificada" puede ser más pequeño o más grande que el de la gota original, por ejemplo, si la cantidad del monómero usado para la prepolimerización es relativamente grande.

15 Las partículas de catalizador sólidas recuperadas se pueden usar, después de una etapa de lavado opcional, en un proceso de polimerización de una olefina. Como alternativa, las partículas sólidas separadas y opcionalmente lavadas se pueden secar para retirar cualquier disolvente presente en las partículas antes de su uso en la etapa de polimerización. Las etapas de lavado opcional y de separación se pueden efectuar de una manera conocida, por ejemplo, mediante la filtración y el lavado posterior de los sólidos con un disolvente adecuado.

20 La forma de la gota de las partículas se puede mantener sustancialmente. Las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaño promedio de 1 a 500 μm , por ejemplo, de 5 a 500 μm , de manera ventajosa, de 5 a 200 μm o de 10 a 150 μm . Incluso resulta posible un intervalo de tamaño promedio de 5 a 60 μm . El tamaño se puede elegir en función de la polimerización para la que se use el catalizador. De manera ventajosa, las partículas son esencialmente esféricas en cuanto a la forma, estas tienen una baja porosidad y una baja área superficial.

25 La formación de la solución se puede efectuar a una temperatura de 0-100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, a 20-80 $^{\circ}\text{C}$. La etapa de dispersión se puede efectuar a -20 $^{\circ}\text{C}$ -100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, a aproximadamente -10-70 $^{\circ}\text{C}$, tal como a entre -5 y 30 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, aproximadamente 0 $^{\circ}\text{C}$.

30 En la dispersión obtenida se puede añadir un agente de emulsificación, tal como se ha definido anteriormente, para mejorar/estabilizar la formación de gotas. La solidificación del componente de catalizador en las gotas se efectúa preferentemente mediante la elevación de la temperatura de la mezcla, por ejemplo, de una temperatura de 0 $^{\circ}\text{C}$ hasta 100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, hasta 60-90 $^{\circ}\text{C}$, de manera gradual. Por ejemplo, en 1 a 180 minutos, por ejemplo en 1-90 o 5-30 minutos o como un cambio de calor rápido. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

35 Durante la etapa de solidificación, que se lleva a cabo preferentemente a entre aproximadamente 60 y 100 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre aproximadamente 75 y 95 $^{\circ}\text{C}$, (por debajo del punto de ebullición de los disolventes) los disolventes se pueden retirar preferentemente y, opcionalmente, los sólidos se lavan con una solución de lavado, que puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes, tales como aquellos definidos anteriormente y/o usados en la técnica, preferentemente un hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano, de manera adecuada, heptano. El catalizador lavado se puede secar o se puede suspender en un aceite y usar como suspensión de catalizador-aceite en el proceso de polimerización.

45 Todas o parte de las etapas de preparación se pueden realizar de manera continua. Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe los principios de tales métodos de preparación continua o semicontinua de los tipos de catalizadores sólidos, preparados mediante el método de emulsión/solidificación.

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

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

55 La cinética de los catalizadores también es buena. Los catalizadores deben tener al menos un período de 30 minutos sin ninguna caída en el rendimiento, preferentemente de al menos 1 h.

Preparación/prepolimerización del catalizador

60 El uso de los catalizadores heterogéneos y no soportados (es decir, catalizadores "autosoportados") podría tener, como inconveniente, una tendencia a disolverse hasta cierto punto en los medios de polimerización, es decir, algunos componentes de catalizador activo podrían lixiviar fuera de las partículas de catalizador durante la polimerización de suspensión, por lo que se podría perder la buena morfología original del catalizador. Estos componentes de catalizador lixiviados son muy activos, lo que causa probablemente problemas durante la polimerización. Por lo tanto, la cantidad de componentes lixiviados se debe minimizar, es decir, todos los componentes de catalizador se deben mantener en forma heterogénea.

65

Asimismo, los catalizadores autoportados generan, debido a la alta cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema catalítico, altas temperaturas en el principio de la polimerización, lo que puede causar la fusión del material de producto. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema catalítico y la generación de calor, podrían causar obstrucción, laminado y deterioro de la morfología del material polimérico.

Con el fin de minimizar los posibles problemas relacionados con la alta actividad y lixiviación, el catalizador se "prepolimeriza" antes de usarlo en el proceso de polimerización. Cabe destacar que la prepolimerización en este sentido es parte del proceso de preparación del catalizador, que es una etapa llevada a cabo después de que se forme un catalizador sólido. Esta etapa de prepolimerización del catalizador no es parte de la configuración de polimerización real, que podría comprender una etapa de prepolimerización del proceso convencional también. Después de la etapa de prepolimerización del catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se usa en la polimerización.

La "prepolimerización" del catalizador se produce después de la etapa de solidificación del proceso de emulsión de líquido-líquido descrito anteriormente en el presente documento. La prepolimerización se produce mediante cualquier método descrito en la técnica, tal como el descrito en el documento WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. Las realizaciones preferibles de este aspecto de la invención se describen en el presente documento.

Como monómeros en la etapa de prepolimerización del catalizador, se usan preferentemente alfa-olefinas. Las olefinas C₂-C₁₀ preferibles, 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 se usan. Las alfa-olefinas más preferidas son etileno y propileno. La prepolimerización del catalizador se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en un diluyente inerte, normalmente aceite o hidrocarburo fluorado, preferentemente en hidrocarburos fluorados o mezcla de hidrocarburos fluorados. Preferentemente se usan hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de tales hidrocarburos (per)fluorados se encuentra normalmente en el intervalo de 0 a 140 °C, preferentemente de 30 a 120 °C, como de 50 a 110 °C.

En los casos en los que se realiza la prepolimerización del catalizador en hidrocarburos fluorados, la temperatura para la etapa de prepolimerización es por debajo de 70 °C, por ejemplo, en el intervalo de -30 a 70 °C, preferentemente de 0-65 °C y más preferentemente en el intervalo de 20 a 55 °C.

La presión dentro del recipiente de prepolimerización es preferentemente superior a la presión atmosférica para minimizar la lixiviación eventual del aire y/o la humedad en el recipiente de catalizador. Preferentemente, la presión se encuentra en el intervalo de al menos 0,1 a 1,5 MPa (1 a 15 bares), preferentemente de 0,2 a 1 MPa (2 a 10 bares). El recipiente de prepolimerización se mantiene preferentemente en una atmósfera inerte, tal como en nitrógeno o argón o una atmósfera similar.

La prepolimerización se continúa hasta el grado de prepolimerización definido como peso de matriz polimérica/peso de catalizador sólido antes de lograrse la etapa de prepolimerización. El grado es por debajo de 25, preferentemente de 0,5 a 10,0, más preferentemente de 1,0 a 8,0, lo más preferentemente de 2,0 a 6,0.

El uso de la etapa de prepolimerización del catalizador ofrece la ventaja de minimizar la lixiviación de los componentes de catalizador y, por tanto, el sobrecalentamiento local.

Después de la prepolimerización, el catalizador se puede aislar y almacenar.

Polimerización

La olefina polimerizada usando el catalizador prepolimerizado de la invención es preferentemente propileno o una alfa-olefina superior. También puede ser etileno o una mezcla de etileno y una α -olefina. Como alternativa, también puede ser una mezcla de alfa olefinas, por ejemplo, olefinas C₂₋₂₀, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, etc. Las olefinas polimerizadas en el método de la invención pueden incluir cualquier compuesto que incluya grupos polimerizables insaturados. Por tanto, por ejemplo, los compuestos insaturados, tales como olefinas C₆₋₂₀ (incluyendo olefinas cíclicas y policíclicas (por ejemplo, norborneno)), y polienos, en especial, dienos C₄₋₂₀, se pueden incluir en una mezcla de comonómero con olefinas inferiores, por ejemplo, α -olefinas C₂₋₅. Las diolefinas (es decir, los dienos) se usan, de manera adecuada, para la introducción de una ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Los ejemplos de tales dienos incluyen α,ω dienos lineales, tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, etc.

Los catalizadores de la presente invención son particularmente adecuados para su uso en la fabricación de polímeros de polietileno y especialmente de polipropileno, ya sea copolímeros u homopolímeros de los mismos.

Como comonómeros para el propileno, se usan preferentemente etileno u olefinas superiores, por ejemplo, olefinas C₄-C₁₂, como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o cualquier mezcla de los mismos, preferentemente etileno. En especial, se prefiere que el copolímero sea un copolímero aleatorio de propileno-etileno. El contenido de etileno en

tal polímero puede ser de hasta el 20 % en peso, como del 0,5 al 10 % en peso.

Lo más especialmente, los catalizadores se usan para fabricar polipropileno, en especial, polipropileno isotáctico.

5 La polimerización en el método de la invención se puede efectuar en uno o más, por ejemplo, 1, 2, 3 o incluso 4, reactores de polimerización, usando técnicas de polimerización convencionales, por ejemplo, la polimerización en fase gaseosa, en suspensión o a granel. Las polimerizaciones son heterogéneas ya que el catalizador no se disuelve en el medio de reacción.

10 En general, a menudo se prefiere una combinación de reactor de suspensión (o a granel) y de al menos una fase gaseosa, particularmente con el orden de reactor que es reactores de suspensión (o a granel) y después de una o más fases gaseosas.

15 En el caso de la polimerización de propileno para los reactores de suspensión, la temperatura de reacción se encontrará, en general, en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo, 60-90 °C), la presión del reactor se encontrará, en general, en el intervalo de 0,5 a 8 MPa (5 a 80 bares) (por ejemplo, 2-6 MPa (20-60 bares)) y el tiempo de residencia se encontrará, en general, en el intervalo de 0,1 a 5 horas (por ejemplo, de 0,3 a 2 horas). En la polimerización de propileno, el monómero se usa habitualmente como medio de reacción.

20 En cuanto a los reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción se encontrará, en general, en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión del reactor se encontrará, en general, en el intervalo de 1 a 1,5 MPa (10 a 25 bares) y el tiempo de residencia será, en general, de 0,5 a 8 horas (por ejemplo, de 0,5 a 4 horas). El gas usado será el monómero opcionalmente como mezcla con un gas no reactivo, tal como nitrógeno o propano.

25 La polimerización de etileno normalmente se produce en un diluyente inerte, normalmente un diluyente de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc. o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de baja ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferido es propano, que contiene posiblemente una cantidad menor de metano, etano y/o butano.

30 La temperatura en la polimerización de suspensión es normalmente de 50 a 115 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y, en particular, de 70 a 100 °C. La presión es de 0,1 a 15 MPa (1 a 150 bares), preferentemente de 1 a 10 MPa (10 a 100 bares). A veces, resulta ventajoso realizar la polimerización de suspensión por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla de fluido. Tal operación se describe en el documento US-A-5391654. En tal operación, la temperatura es normalmente de 85 a 110 °C, preferentemente de 90 a 105 °C, y la presión es de 4 a 15 MPa (40 a 150 bares), preferentemente de 5 a 10 MPa (50 a 100 bares).

35 Normalmente, el reactor de polimerización de lecho fluidizado (reactor de fase gaseosa) para la polimerización de etileno se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 65 a 90 °C. La presión es, de manera adecuada, de 1 a 4 MPa (10 a 40 bares), preferentemente de 1,5 a 3 MPa (15 a 30 bares).

40 Además de las etapas y los reactores de polimerización reales, el proceso puede contener cualquier etapa de polimerización adicional, como una etapa de prepolimerización de proceso, y cualquier etapa adicional posterior a la manipulación del reactor, tal como se conoce en la técnica.

45 En general, la cantidad de catalizador usado dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos de reactor y las condiciones y las propiedades deseadas para el producto de polímero. Tal como se conoce bien en la técnica, se puede usar hidrógeno para el control del peso molecular del polímero.

50 Una característica de la invención es que los catalizadores de acuerdo con las reivindicaciones permiten la formación de polímeros con actividades de catalizador notablemente altas. Se observan aumentos del 20 % o más en la actividad con respecto a los experimentos llevados a cabo en presencia de MAO solo. Estas características se pueden lograr a temperaturas de polimerización comercialmente interesantes, por ejemplo, de 60 °C o más. La característica preferida de la invención es que los catalizadores de la invención se usan para polimerizar propileno a una temperatura de al menos 60 °C, preferentemente al menos 65 °C, tal como de al menos 70 °C.

55 Los polipropilenos preparados mediante los metalocenos de la invención se pueden preparar con valores de MFR₂ en el intervalo completo de interés, que es de muy altos (tan altos como 2.000, por ejemplo, 1.000 o 500 g/10 min) a muy bajos, es decir, valores fraccionarios (<1). Se puede usar hidrógeno para manipular el MFR tal como se conoce bien. Los valores de MFR₂ de 1 a 30, tales como de 5 a 20 g/10 min, son valores típicos para muchas aplicaciones. Estos valores se pueden reducir de aproximadamente 4 a 10 g/10 min con respecto a los demás polímeros idénticos producidos en ausencia del cocatalizador de boro. Sin embargo, tal como se conoce bien, diferentes aplicaciones pueden necesitar polímeros con valores de MFR₂ muy bajos o valores de MFR₂ muy altos, que se encuentran fuera de los valores anteriores típicos.

65

Aplicaciones

Los polímeros preparados mediante los catalizadores de la invención son útiles en todo tipo de artículos finales, tales como tuberías, 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 o rotomoldeados), recubrimientos de extrusión y así sucesivamente.

A continuación, se ilustrará la invención mediante la referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y figuras.

La Figura 1 es una imagen de SEM del catalizador del Ejemplo 1.

Ejemplos:

Productos químicos

Todos los productos químicos y las reacciones químicas se manipularon en una atmósfera de gas inerte usando técnicas de Schlenk y de caja de guantes, con cristalería secada al horno, jeringas, agujas o cánulas.

El MAO se adquirió a través de Albermarle y se usó como una solución al 30 % en peso en tolueno.

La mezcla de ésteres de perfluoroalquiletil acrilato (CAS 65605-70-1) usada como tensioactivo se adquirió a través de la Cytonix corporation, se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó mediante burbujeo con argón antes de su uso.

El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC, CAS 335-27-3) se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó mediante burbujeo con argón antes de su uso.

El trietilaluminio se adquirió a través de Crompton y se usó en forma pura. El hidrógeno se proporcionó a través de AGA y se purificó antes de su uso.

El propileno se proporcionó a través de Borealis y se purificó de manera adecuada antes de su uso.

El trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato (nombre alternativo tritil tetraquis(pentafluorofenil)borato) (CAS 136040-19-2) se adquirió a través de Acros.

El N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato tiene el n.º de CAS 118612-00-3.

Método de medición

Análisis de ICP (para Al, B, P)

El análisis elemental de un catalizador se realizó mediante la toma de una muestra sólida de masa, m. El catalizador se desactivó mediante la sustitución de las condiciones de almacenamiento inertes con aire de ambiente, en primer lugar, pasivamente a través de una aguja y, después, activamente mediante la aplicación de vacío tres veces al recipiente de muestreo. Las muestras se disolvieron a un volumen V mediante, en primer lugar, el enfriamiento sobre hielo seco, al tiempo que se añadía agua recién desionizada (5 % de V) y ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V). Las muestras se transfirieron en su totalidad a matraces volumétricos usando agua desionizada y enjuagando los recipientes de muestreo. Se añadió ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V) a los matraces volumétricos y el volumen V obtenido mediante la adición de agua recién desionizada. Las soluciones de muestra preparadas se dejaron estabilizar durante dos horas.

El análisis se realizó a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES en inglés) Thermo Elemental iCAP 6300 que se calibró usando una solución de muestra para ensayo (una solución del 5 % e HNO₃, 5 % de HF en agua desionizada) y 6 patrones 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 del 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua desionizada.

Inmediatamente antes del análisis, la calibración se somete a 'recálculo de la pendiente' usando la solución de muestra para ensayo y 100 ppm de Al, 50 ppm de patrón de B, P y se realizó una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm de B, P en una solución del 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua DI) para confirmar el recálculo de la pendiente. La muestra de QC también se realiza después de cada 5ª muestra y al final de un conjunto de análisis programado.

El contenido de boro se controló usando la línea de 249.773 nm y el contenido de fósforo usando las líneas de 177.495 nm y 178.284 nm. El contenido de aluminio se controló mediante la línea de 167.079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP era de entre 0-10 ppm (calibrada solo a 100 ppm) y mediante la línea de

396.152 nm para las concentraciones de Al de por encima de 10 ppm.

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

5 Los valores indicados 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.

10 Análisis de DSC

15 El punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determinaron en un instrumento DSC200 TA, mediante la colocación de una muestra polimérica de 5-7 mg, en una bandeja cerrada de aluminio de DSC, el calentamiento de la muestra de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min , el mantenimiento durante 5 min a 210 °C , el enfriamiento de 210 °C a -10 °C , el mantenimiento durante 5 min a -10 °C , el calentamiento de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min . El T_m indicado es el máximo de la curva a partir de la segunda exploración de calentamiento y la T_c es el máximo de la curva de la exploración de enfriamiento.

20 Caudal de fusión

El caudal de fusión (MFR en inglés) se determina de acuerdo con la ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es el caudal de fusión, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 230 °C y se puede determinar en diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

25 GPC: promedios de peso molecular, distribución de peso molecular e índice de polidispersidad (M_n , M_w , M_w/M_n)

30 promedios de peso molecular (M_w , M_n), distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita por el 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 en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC en inglés) de acuerdo con la ISO 16014-4:2003 y la 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 2 columnas GMHXL-HT y 1 columna G7000HXL-HT de gel TSK a través de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di *terc* butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y en un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 μl de una solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal (de acuerdo con la ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son de acuerdo con la ASTM D 6474-99. Se prepararon todas las muestras mediante la disolución de 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que en la fase móvil) y su mantenimiento durante 3 horas como máximo a 160 °C como máximo con agitación suave continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

40 Contenido de etileno (FTIR C₂)

45 El contenido de etileno se midió con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR en inglés) calibrada a los resultados obtenidos mediante la espectroscopía de RMN ¹³C usando un método que representa la inserción de propeno regio-irregular. Cuando se midió el contenido de etileno en el polipropileno, se preparó una película fina de la muestra (un espesor de aproximadamente 0,220 a 0,250 mm) mediante prensado en caliente a 230 °C (5 min de precalentamiento, 1 min de prensado, 5 min de enfriamiento (agua fría)) usando una prensa Graseby Specac. Los espectros de FTIR de la muestra se registraron inmediatamente con el espectrómetro Nicolet Protégé 460 de 4.000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , en 64 exploraciones. Se evaluaron el área de pico de absorción en 733 cm^{-1} (valor basal de 700 cm^{-1} a 760 cm^{-1}) y la altura de pico de referencia en 809 cm^{-1} (valor basal de 780 cm^{-1} a 880 cm^{-1}). Se calculó el resultado usando la siguiente Fórmula

$$E_{\text{tot}} = a \times A/R + b$$

55 en la que

60 A = área de pico de absorción en 733 cm^{-1}
 R = altura de pico de referencia en 809 cm^{-1}
 E_{tot} = contenido de C₂ (% en peso)
 a , b son las constantes de calibración determinadas mediante la correlación de múltiples patrones de calibración del contenido de etileno conocido, tal como se determina mediante espectroscopía de RMN ¹³C a A/R .

El resultado se indicó como un promedio de dos mediciones.

65 Contenido de comonomero de PE (FTIR)

El contenido de comonomero se determinó de una manera conocida basándose en la determinación de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) usando el espectrómetro de IR Nicolet Magna 550 junto con el software de FTIR Nicolet Omnic.

5 Las películas que tenían un espesor de aproximadamente 220 a 250 μm se moldearon por compresión a partir de las muestras. Se prepararon películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. Se midieron los espesores a partir de al menos cinco puntos de la película. A continuación, se frotaron las películas con papel de lija para eliminar los reflejos. Las películas no se tocaron tocadas con la mano para evitar la contaminación. Se prepararon al menos dos películas para cada muestra y muestra de calibración. Las películas se prensaron a partir de pellas mediante el uso de una prensa de películas Graceby
10 Specac a 150 °C usando un tiempo de precalentamiento de 3 + 2 minutos, un tiempo de compresión de 1 minuto y un tiempo de enfriamiento de 4 a 5 minutos. En cada muestra de alto peso molecular, se puede prolongar el tiempo de precalentamiento o se puede aumentar la temperatura.

15 El contenido de comonomero se determinó a partir de la absorbancia en el número de onda de aproximadamente 1.378 cm^{-1} . El comonomero usado en las muestras de calibración fue el mismo que el comonomero presente en las muestras. El análisis se realizó mediante el uso de la resolución de 2 cm^{-1} , el intervalo de número de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} y el número de barridos de 128. Se realizaron al menos dos espectros para cada película.

20 El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro del intervalo de número de onda de 1.430 a 1.100 cm^{-1} . La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección del denominado valor basal corto o largo o ambos. El valor basal corto se extiende en aproximadamente 1.410 - 1.320 cm^{-1} a través de los puntos mínimos y el valor basal largo aproximadamente entre 1.410 y 1.220 cm^{-1} . Resulta necesario realizar, de manera específica, las calibraciones para cada tipo de valor basal. Además, es necesario que el contenido de comonomero de la muestra no conocida se encuentre dentro del intervalo del contenido de comonomero de las muestras de calibración.
25

A partir de las muestras de calibración, se obtiene una línea recta de la siguiente manera:

$$C_i = k \cdot \frac{A_{1378,i}}{S_i} + b$$

30 en la que

C_i es el contenido de comonomero de la muestra i de calibración
 $A_{1378,i}$ es la absorbancia en aprox. 1.378 cm^{-1} de la muestra i
 s_i es el espesor de la película preparada a partir de la muestra i de calibración
 k es la pendiente de la línea de calibración (obtenida mediante el análisis de regresión) y
 b es la intersección de la línea de calibración (obtenida mediante el análisis de regresión).
 35

40 Mediante el uso de los parámetros k y b así obtenidos, el contenido de comonomero de las muestras se obtuvo a partir de

$$C_x = k \cdot \frac{A_{1378,x}}{S_x} + b$$

45 en la que

C_x es el contenido de comonomero de la muestra desconocida
 $A_{1378,x}$ es la absorbancia en aprox. 1.378 cm^{-1} de la muestra desconocida
 s_x es el espesor de la película preparada a partir de la muestra desconocida
 k es la pendiente de la línea de calibración obtenida a partir de las muestras de calibración anteriores
 b es la intersección de la línea de calibración obtenida a partir de las muestras de calibración.
 50

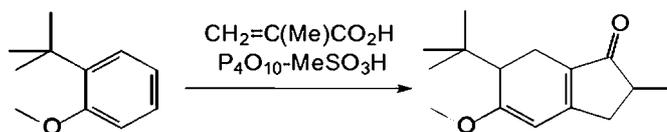
El método proporciona el contenido de comonomero en % en peso o en % en moles, en función de lo que se usó en la calibración. Si se calibra de manera adecuada, se puede usar también el mismo procedimiento para determinar el índice de grupos metilo, es decir,
 55 CH_3 por 1.000 átomos de carbono.

Grado de prepolimerización: peso de matriz polimérica/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización

60 Síntesis de metaloceno:

Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-fenil-6-*terc*-butil-indenil)zirconio (Complejo 1 de MC)

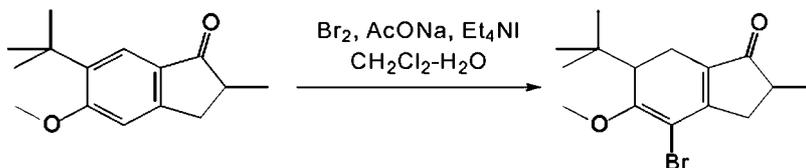
65

6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona

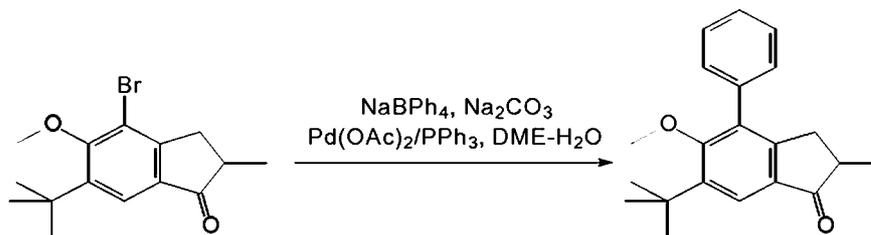
- 5 En un reactivo de Eaton obtenido a partir de 110 g de P_4O_{10} y 560 ml de ácido metanosulfónico se añadió una mezcla de 65,6 g (0,399 mol) de 1-*tert*-butil-2-metoxibenceno y 43,0 g (0,50 mol) de ácido metacrílico durante aproximadamente 1 h a 50-55 °C. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a esta temperatura, después se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en una mezcla de 1 litro de agua fría y 1 kg de hielo. El producto en bruto se extrajo con 3 veces 500 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K_2CO_3 acuoso y, a continuación, se evaporó hasta sequedad. La rectificación fraccionaria del residuo proporcionó 64,9 g de aceite amarillento que cristaliza a temperatura ambiente. Sobre la evidencia de la espectroscopía de RMN, este producto incluye aproximadamente el 90 % del material diana. Además de eso, este producto se disolvió en 180 ml de hexanos calientes. Los cristales precipitados de esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 100 ml de hexanos fríos y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 39,6 g (43 %) de la indanona sustituida analíticamente pura.
- 10
- 15 Calcul. anal. para $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C, 77,55; H, 8,68. Observado: C, 77,48; H, 8,79.
 RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,68 (s, 1H, 7-H en indanona), 6,87 (s, 1H, 4-H en indanona), 3,93 (s, 3H, OMe), 3,32 (m, 1H, 3-H en indanona), 2,69 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,64 (m, 1H, 3'-H en indanona), 1,37 (s, 9H, ^tBu), 1,29 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H, 2-Me en indanona). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,1, 164,6, 154,4, 138,8, 128,7, 122,1, 107,8, 55,2, 42,1, 35,0, 34,7, 29,6, 16,6.
- 20

6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona (segundo experimento)

- 25 En un reactivo de Eaton obtenido a partir de 118 g de P_4O_{10} y 600 ml de ácido metanosulfónico se añadió una mezcla de 70,3 g (0,428 mol) de 1-*tert*-butil-2-metoxibenceno y 295,0 g (3,43 mol, 8 equiv.) de ácido metacrílico durante aproximadamente 1 h a 50-55 °C. La mezcla resultante se agitó durante 0,5 h a esta temperatura, después se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en una mezcla de 1,5 litros de agua fría y 2 kg de hielo. Después de fundirse el hielo, la 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en bruto precipitada se retiró por filtración y, a continuación, se lavó con 2 veces 100 ml de agua fría. El producto en bruto se disolvió en 500 ml de diclorometano y esta solución se lavó con K_2CO_3 acuoso, se secó sobre K_2CO_3 anhidro y, a continuación, se evaporó en un Rotavap. El residuo se destiló al vacío para proporcionar 70,6 g de 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en bruto, p.e. 155-165 °C/5 mm de Hg. Este producto se disolvió en 200 ml de hexanos calientes. Los cristales precipitados de esta solución a 5 °C se recogieron, se lavaron con 50 ml de hexanos fríos y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 64,1 g (65 %) de la indanona sustituida analíticamente pura.
- 30
- 35

4-bromo-6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona

- 40 En una mezcla de 60,0 g (0,258 mol) de 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 130 g de $\text{NaOAc}(\text{H}_2\text{O})_3$, 1,5 g de Et_4NI , 220 ml de diclorometano y 450 ml de agua enfriada a 5 °C, se añadieron 45,0 g (0,282 mol) de bromo durante aproximadamente 5 min mediante agitación enérgica. Esta mezcla se agitó durante 1 h a 5 °C y, a continuación, se añadió una solución de 60,0 g de $\text{NaOAc}(\text{H}_2\text{O})_3$ en 200 ml de agua. En la mezcla resultante se añadieron 23,5 g (0,147 mmol) de bromo a 5 °C. La solución resultante se agitó durante 30 min y, a continuación, se añadió Na_2SO_3 en partes pequeñas para retirar el exceso de bromo. La capa de CH_2Cl_2 se separó de la acuosa superior y la última se extrajo con 2 veces 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 , se hizo pasar a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μm) y, a continuación, se evaporó hasta sequedad. El residuo se secó al vacío para proporcionar 79,9 g (99 %) del compuesto del título, que se usó adicionalmente sin una purificación adicional.
- 45
- 50 Calc. anal. para $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$: C, 57,89; H, 6,15. Observado: C, 57,70; H, 6,08.
 RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,70 (s, 1H, 7-H en indanona), 4,03 (s, 3H, OMe), 3,31 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 7,8$ Hz, 1H, 3-H en indanona), 2,72 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,62 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 3,8$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 1,40 (s, 9H, ^tBu), 1,32 (d, $J = 7,6$ Hz, 3H, 2-Me en indanona). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,0, 162,8, 154,0, 145,5, 132,7, 121,5, 116,7, 61,7, 42,2, 36,1, 35,7, 30,6, 16,4.
- 55

6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona

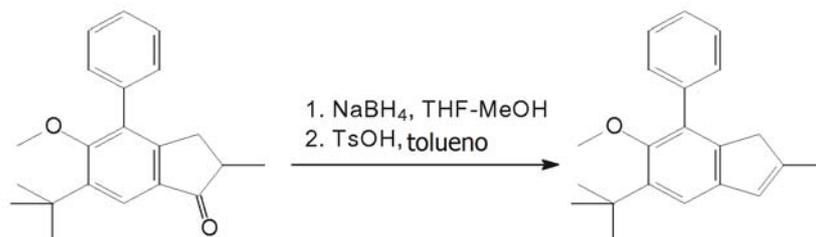
5 En una mezcla de 46,7 g (0,150 mol) de 4-bromo-6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 44,0 g (0,415 mol) de Na_2CO_3 , 25,7 g (0,075 mol) de NaBPh_4 , 600 ml de DME y 240 ml de agua se añadieron 1,01 g (4,50 mmol) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 2,36 g (9,00 mmol) de PPh_3 . La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 12 h, se enfrió a temperatura ambiente y, a continuación, se evaporó hasta sequedad. En el residuo se añadió 1 litro de agua fría y el producto en bruto se extrajo con 3 veces 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y, a continuación, se evaporó hasta sequedad. El producto se aisló mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexanos-diclorometano-éter = 20:10:1, vol.). El rendimiento fue de 46,0 g (99 %) de sólido cristalino amarillento.

Calcul. anal. para $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 81,78; H, 7,84. Observado: C, 81,90; H, 7,93.

15 RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,76 (s, 1H, 7-H en indanona), 7,47 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,42 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,39 (m, 1H, 4-H en Ph), 3,29 (s, 3H, OMe), 3,13 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 7,8$ Hz, 1H, 3-H en indanona), 2,63 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,47 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 3,8$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 1,43 (s, 9H, ^tBu), 1,25 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H, 2-Me en indanona). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,7, 163,5; 152,7, 143,5, 136,4, 132,5, 131,0, 129,5, 128,7, 127,5, 121,6, 60,5, 42,2, 35,4, 34,3, 30,5, 16,4.

20 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona (segundo experimento)

En una mezcla de 46,7 g (0,150 mol) de 4-bromo-6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 44,5 g (0,420 mol) de Na_2CO_3 , 22,0 g (0,180 mol) de $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 570 ml de DME y 195 ml de agua se añadieron 0,674 g (3,0 mmol) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 1,58 g (6,00 mmol) de PPh_3 . La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 12 h, se enfrió a temperatura ambiente y, a continuación, el DME se evaporó en un Rotavap. En el residuo se añadió 1 litro de agua fría y el producto en bruto se extrajo con 3 veces 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y, a continuación, se evaporó hasta sequedad. El residuo después de la evaporación se extrajo con hexano caliente (500 ml, después 3 veces 250 ml) y estos extractos, mientras estaban calientes, se hicieron pasar a través de una almohadilla corta de gel de sílice, se evaporaron en un Rotavap para producir 45,1 g (98 %) de 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en forma de sólido cristalino ligeramente amarillento, que se usó adicionalmente sin una purificación adicional.

35 5-*tert*-butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno

En una solución de 45,9 g (0,149 mmol) de 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en 300 ml de THF que se enfrió a 5 °C se añadieron 8,51 g (0,225 mol) de NaBH_4 . Además de eso, se añadieron 150 ml de metanol gota a gota a esta mezcla mediante agitación enérgica durante aproximadamente 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron 1 litro de agua fría y HCl 12 M a pH~1. El producto en bruto se extrajo con 3 veces 200 ml de diclorometano, el extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y, a continuación, se evaporó hasta sequedad. En una solución del residuo en 800 ml de tolueno se añadió 1,0 g de TsOH, esta mezcla se sometió a reflujo con un cabezal Dean-Stark durante 10 min y, a continuación, se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución resultante se lavó con Na_2CO_3 acuoso al 10 %, la capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 2 veces 50 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se secó sobre K_2CO_3 y, a continuación, se hizo pasar a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μm). La capa de gel de sílice se lavó, de manera adicional, con 100 ml de diclorometano. El producto eluido orgánico combinado se evaporó hasta sequedad. Este procedimiento proporcionó 43,1 g (99 %) de aceite amarillento, que se usó adicionalmente sin una purificación adicional.

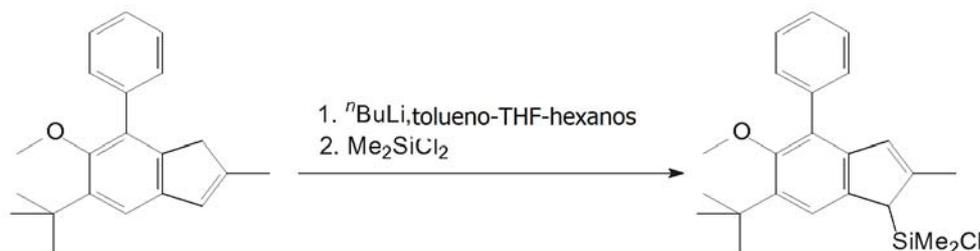
Calc. anal. para C₂₁H₂₄O: C, 86,26; H, 8,27. Observado: C, 86,39; H, 8,37.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,47-7,49 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,43 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,34 (m, 1H, 4-H en Ph), 7,22 (s, 1H, 4-H en indeno), 6,44 (m, 1H, 3-H en indeno), 3,22 (s, 3H, OMe), 3,12 (s, 2H, 1,1'-H en indeno), 2,06 (s, 3H, 2-Me en indeno), 1,44 (s, 9H, ^tBu). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 154,3, 145,3, 141,7, 141,0, 138,5, 131,6; 129,5, 128,3, 126,9, 126,8, 117,2, 60,7, 42,8, 35,2, 31,0, 16,6.

5-*terc*-butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno (segundo experimento)

En una solución de 44,3 g (0,144 mmol) de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en 150 ml de THF que se enfrió a 5 °C se añadieron 2,72 g (71,9 mmol) de NaBH₄. Además de eso, se añadieron 75 ml de metanol gota a gota a esta mezcla mediante agitación enérgica durante 1 h a 5 °C. La mezcla resultante se agitó, de manera adicional, 1 h a 5 °C, a continuación, 0,5 h a temperatura ambiente y, después, se añadió a 1 litro de agua fría y 30 ml de HCl 12 M en un embudo de separación. El producto en bruto se extrajo, de manera consecuyente, con 250, 100 y 50 ml de diclorometano y el extracto orgánico combinado se evaporó hasta sequedad. En una solución del residuo en 500 ml de tolueno se añadió 1,0 g de TsOH, esta mezcla se sometió a reflujo con un cabezal Dean-Stark durante 10 min y, a continuación, se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución resultante se lavó con K₂CO₃ acuoso (20 g de K₂CO₃ en 200 ml de H₂O), la capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 2 veces 50 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se secó sobre K₂CO₃ y, a continuación, se hizo pasar a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μm, aproximadamente 10 g). La capa de gel de sílice se lavó, de manera adicional, con 50 ml de diclorometano. El producto eluido orgánico combinado se evaporó hasta sequedad. Este procedimiento proporcionó 42,0 g (~100 %) de aceite amarillento, que se usó adicionalmente sin una purificación adicional.

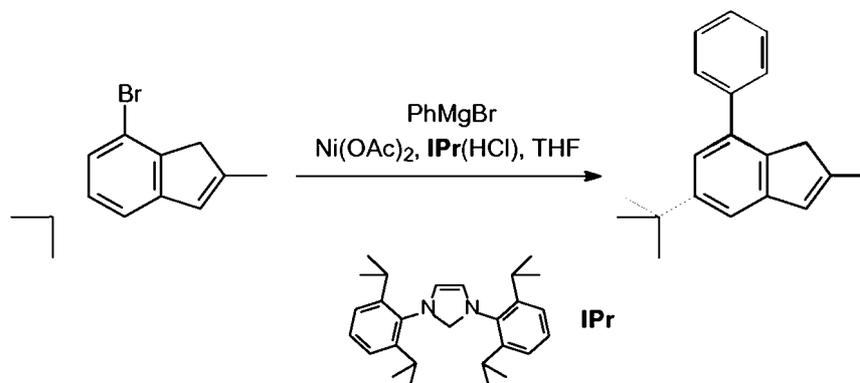
(6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano



En una solución de 16,2 g (55,4 mmol) de 5-*terc*-butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno en 300 ml de tolueno, se añadieron 22,2 ml (55,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa resultante se agitó durante 2 h y, a continuación, se añadieron 15 ml de THF. La suspensión formada se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, aproximadamente 2 h a 60 °C, a continuación, se enfrió a -20 °C y se añadieron 35,8 g (277 mmol) de diclorodimetilsilano en una parte. La solución resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 1 h a esta temperatura. La mezcla resultante se evaporó a aproximadamente 1/2 de su volumen, a continuación, se filtró a través de fritas de vidrio (G3). El precipitado se lavó, de manera adicional, con 20 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó hasta sequedad para proporcionar 21,2 g (99 %) de aceite amarillento viscoso.

Calc. anal. para C₂₃H₂₉ClOSi: C, 71,75; H, 7,59. Observado: C, 71,92; H, 7,80.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,52-7,54 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,48 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,45 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,38 (m, 1H, 4-H en Ph), 6,49 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,59 (m, 1H, 1-H en indenilo), 3,27 (s, 3H, OMe), 2,23 (m, 3H, 2-Me en indenilo), 1,48 (s, 9H, ^tBu), 0,47 (s, 3H, SiMeMe'), 0,22 (s, 3H, SiMeMe'). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 155,8, 146,2, 143,7, 138,2, 137,6, 137,0, 130,2, 128,3, 127,4, 126,7, 126,5, 121,1, 60,5, 50,1, 35,2, 31,2, 17,6, 1,1, -0,6.

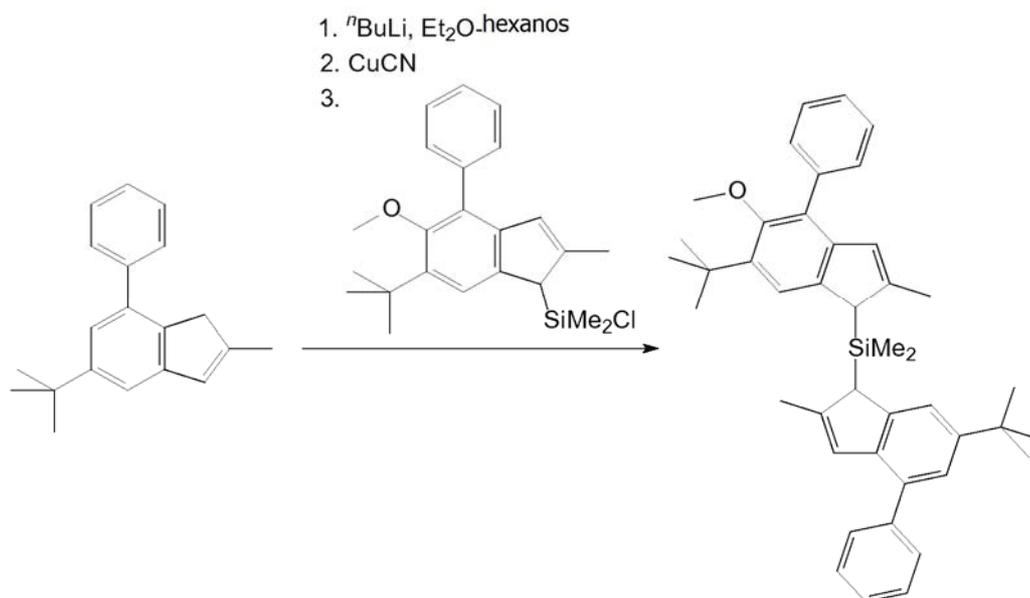
5-*terc*-butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno

5 En una solución de PhMgBr obtenida a partir de 89,0 g (567 mmol) de bromobenceno, 15,8 g (650 mmol) de virutas de magnesio y 450 ml de THF, se añadieron 1,60 g (3,76 mmol) de cloruro de *bis*(2,6-diisopropilfenil)imidazolio, es decir, IPr(HCl) y 0,66 g (3,76 mmol) de Ni(OAc)₂. Además de eso, se añadió una solución de 50,0 g (189 mmol) de 7-bromo-5-*terc*-butil-2-metil-1*H*-indeno en 50 ml de THF. La mezcla resultante se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, se sometió a reflujo durante 1 h, se enfrió a temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron 200 ml de agua gota a gota. Por último, se añadieron 100 ml de HCl 12 M gota a gota. El producto se extrajo con 300 ml de éter. La capa orgánica se separó y la capa acuosa se extrajo, de manera adicional, con 2 veces 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K₂CO₃, se hizo pasar a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μ m) y, a continuación, se evaporó hasta sequedad. La rectificación fraccionaria del residuo proporcionó 34,7 g (70 %) de aceite de color amarillo viscoso, p.e. 180-210 °C/5 mm de Hg. El producto es aproximadamente una mezcla de 1 a 1 de 6-*terc*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-indeno y 5-*terc*-butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno.

Calc. anal. para C₂₀H₂₂: C, 91,55; H, 8,45. Observado: C, 91,61; H, 8,50.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,52 (m, 4H), 7,40-7,43 (m, 6H), 7,29-7,33 (m, 3H), 7,17 (m, 1H), 6,62 (m, 1H), 6,50 (m, 1H), 3,32 (s, 4H), 2,10 (s, 6H), 1,37 (s, 9H), 1,36 (s, 9H).

(6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)-(6-*terc*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)dimetilsilano



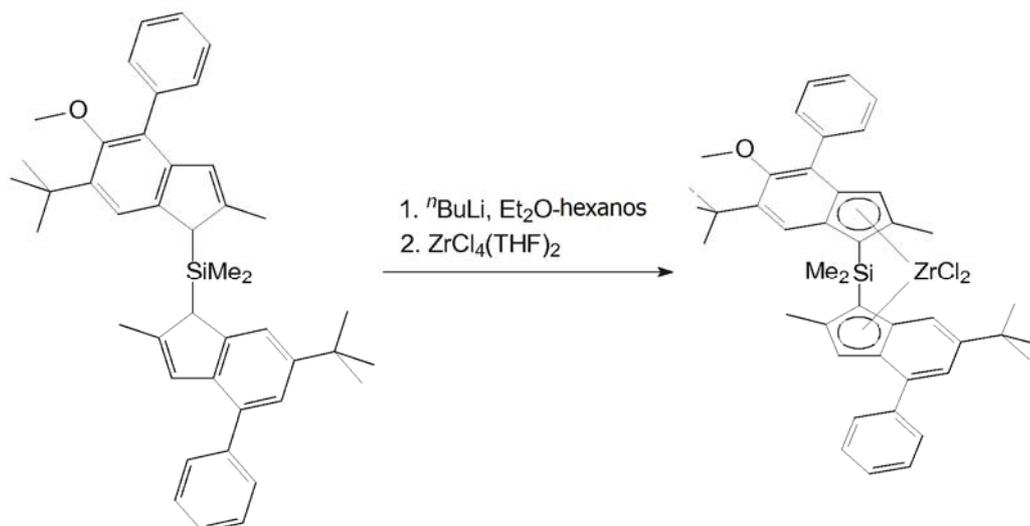
25 En una solución de 14,5 g (55,4 mmol) de 5-*terc*-butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno en 400 ml de éter que se enfría a -78 °C, se añadieron 22,2 ml (55,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación, se enfrió a -78 °C y se añadieron 200 mg (2,23 mmol) de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 30 min a -20 °C, a continuación, se enfrió a -78 °C y se añadió una solución de 21,2 g (55,4 mmol) de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano en 200 ml de éter. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación, se añadió 1 ml de agua. La mezcla obtenida se

hizo pasar a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μm) y el producto eluido se evaporó hasta sequedad. El producto se aisló mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexanos-diclorometano = 10:1, vol., después, 3:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 24,5 g (72 %) de sólido vidrioso amarillento.

5 Calc. anal. para $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{OSi}$: C, 84,54; H, 8,25. Observado: C, 84,69; H, 8,34.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,35-7,62 (m), 6,81 (s), 6,75 (s), 6,63 (s), 6,45 (s), 3,73 (s), 3,71 (s), 3,70 (s), 3,30 (s), 2,23 (s), 2,22 (s), 2,15 (s), 2,08 (s), 1,50 (s), 1,49 (s), 1,43 (s), 1,42 (s), 0,06 (s), -0,06 (s), -0,07 (s), -0,08 (s), -0,12 (s).

10 Dicloruro de anti-dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-indenil)(2-metil-4-fenil-6-*tert*-butil-indenil)zirconio (Complejo 1 de MC)



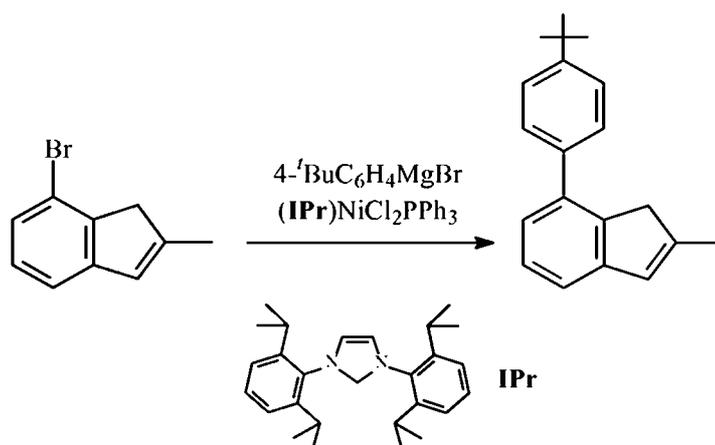
15 En una solución de 7,64 g (12,5 mmol) de (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(6-*tert*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il) dimetilsilano en 200 ml de éter que se enfría a -78°C , se añadieron 10,0 ml (25,0 mmol) de $n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente, a continuación, se enfrió a -78°C y se añadieron 4,72 g (12,5 mmol) de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$. Esta mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Sobre la evidencia de la espectroscopía de RMN, esta mezcla incluía anti y sin zirconocenos en una relación igual a aproximadamente 70:30. Esta mezcla se filtró a través de una frita de vidrio (G4) y el filtrado se evaporó hasta sequedad. El residuo se disolvió en una mezcla de 60 ml de *n*-octano y 15 ml de tolueno a reflujo. Los cristales precipitados de esta solución a -30°C se recogieron, se lavaron con 2 veces 10 ml de hexanos fríos y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 1,97 g (20 %) de zirconoceno antirracémico. La cantidad adicional de este producto se obtuvo de manera similar del líquido madre. Por tanto, el rendimiento combinado del producto fue 3,54 g (37 %) en forma de sólido cristalino de color naranja-amarillento.

25 Calc. anal. para $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$: C, 66,98; H, 6,27. Observado: C, 67,09; H, 6,33.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,28-7,70 (m, 13H, 7-H y 5,7-H en indenilos y Ph), 6,94 (s, 1H, 3-H en indenilo), 6,60 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,41 (s, 3H, OMe), 2,26 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,23 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,42 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1,36 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1,34 (s, 3H, SiMeMe').

30 Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*tert*-butil-fenil)indenil)zirconio (Complejo 2 de MC)

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

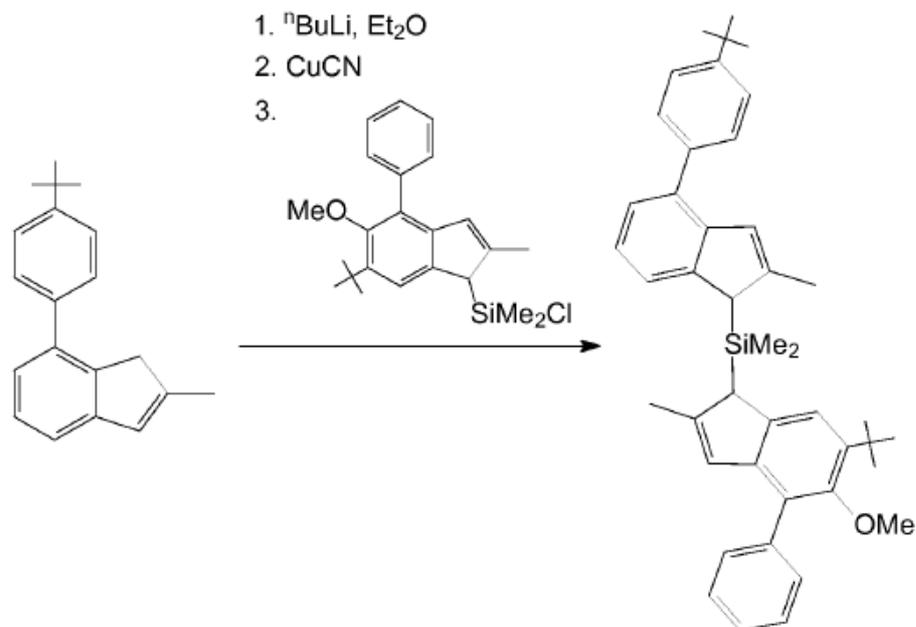


5 En una solución de bromuro de 4-*tert*-butilfenil magnesio obtenida a partir de 110 g (0,518 mol) de 1-bromo-4-*tert*-butilbenceno y 12,6 g (0,518 mol) de virutas de magnesio en 500 ml de THF, se añadieron 0,65 g (0,83 mmol) de (IPr)NiCl₂PPh₃ y una solución de 77,6 g (0,371 mol) de 4/7-bromo-2-metil-3/1*H*-indeno en 50 ml de THF. Esta mezcla se agitó a reflujo durante 30 min y, a continuación, durante 20 min a temperatura ambiente. Por último, se añadieron 150 ml de agua y, a continuación, 70 ml de HCl 4 M. El producto se extrajo con 200 ml de éter y, a continuación, 2 veces 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K₂CO₃, se hizo pasar a través de una columna corta con gel de sílice 60 y se evaporó hasta sequedad. La rectificación del residuo, p.e. 10 163-171 °C/5 mm de Hg, proporcionó 93,8 g (96 %) de una mezcla de los indenos isoméricos del título en forma de aceite viscoso amarillento, que se cristalizó lentamente.

Calc. anal. para C₂₀H₂₂: C, 91,55; H, 8,45. Observado: C, 91,62; H, 8,52.

15 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,62 (m, C₆H₄ de ambos isómeros), 7,46 (m, 5- y 6-H en 4- y 7-arilindenos), 7,40 (m, 7- y 4-H en 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-CH₂ en 7/4-arilindeno), 3,49 (m, 1-CH₂ 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).

20 (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]-dimetilsilano



25 En una solución de 11,5 g (43,8 mmol) de 7-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno en 300 ml de éter, se añadieron 17,0 ml (42,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una parte a -78 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación, se enfrió a -60 °C y se añadieron 150 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, a continuación, se enfrió a -70 °C y se añadieron 16,2 g de (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)-dimetilsilano (42,08 mmol) en 150 ml de éter. Además de eso, la mezcla se agitó durante

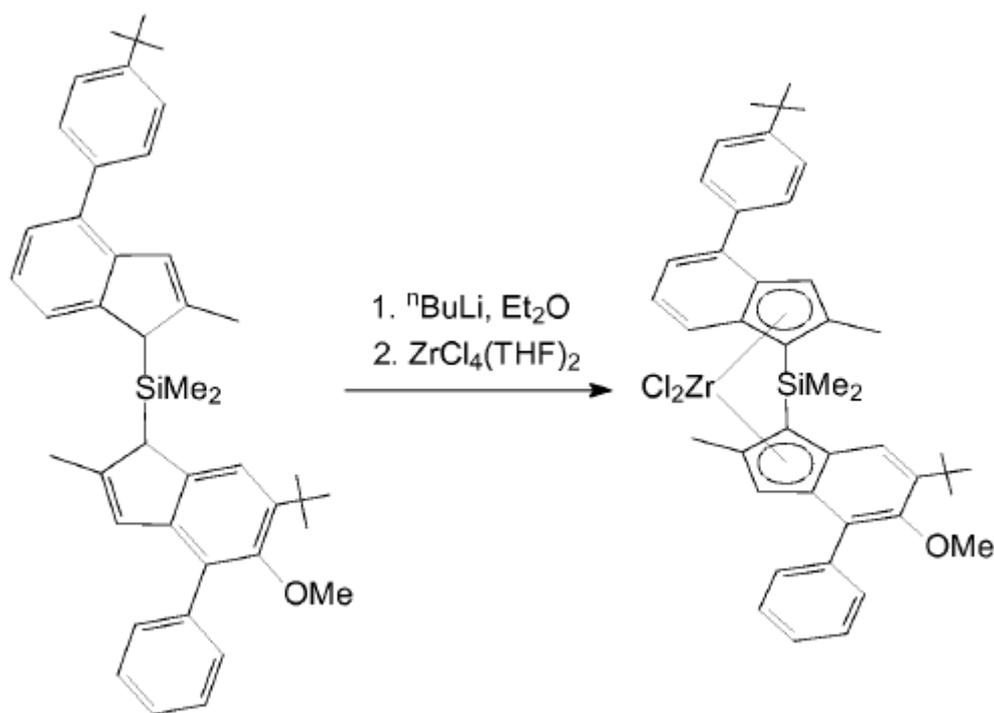
una noche a temperatura ambiente, a continuación, se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm), que se lavó, de manera adicional, con diclorometano. El producto eluido orgánico combinado se evaporó hasta sequedad y el aceite amarillento obtenido se purificó mediante

5 Este procedimiento proporcionó 23,4 g (91 %) del compuesto del título en forma de vidrio amarillento.

Calc. anal. para $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{OSi}$: C, 84,54; H, 8,25 %. Observado: C, 84,70; H, 8,33 %.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 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).

10 Dicloruro de *anti*- y *sin*-dimetilsileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio (Complejo 2 de MC)



15 En una solución de 15,3 g (25,0 mmol) de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano en 300 ml de éter que se enfría a -78 $^{\circ}\text{C}$, se añadieron 20,0 ml (50,0 mmol) de $n\text{-BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una parte. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación, 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), a continuación, se evaporó hasta sequedad y se añadieron 350 ml de tolueno. La solución resultante calentada a 80 $^{\circ}\text{C}$ se filtró a través de una frita de vidrio (G4) para formar, sobre la evidencia de la espectroscopía de RMN, una mezcla de aproximadamente 1 a 1 de *anti*- y *sin*-zirconocenos. Los cristales precipitados durante una noche de esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 2 veces 10 ml de tolueno frío y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 3,50 g de *sin*-zirconoceno puro en forma de polvo microcristalino de color naranja claro. El licor madre se evaporó hasta aproximadamente 100 ml. Los cristales precipitados durante una 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. Por tanto, el rendimiento combinado de *sin*-zirconoceno puro fue de 7,60 g (39 %) en forma de polvo microcristalino de color 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 proporcionó 2,95 g de *anti*-zirconoceno puro en forma de polvo microcristalino de color ligeramente naranja. Se obtuvo una cantidad adicional de este producto de manera similar del licor madre evaporado hasta aproximadamente 35 ml. Por tanto, el rendimiento combinado del *anti*-zirconoceno fue de 5,65 g (29 %).

35 *anti*-MC2

Calc. anal. para $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$: C, 66,98; H, 6,27 %. Observado: C, 67,00; H, 6,31 %.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 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-

40

¹Bu en II), 1,33 (s, 9H, 4-^tBu en I), 1,31 (s, 6H, SiMe₂); en la que I es 4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-el, II -6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il.

sin-MC 2

Anal. Observado: C, 66,12; H, 6,35 %.

- 5 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,64 (m, 1H, 5-H en indenilo de I), 7,56-7,58 (m, 2H, 2,6-H en C₆H₄ de I), 7,54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7,44-7,46 (m, 2H, 3,5-H en C₆H₄ 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'); en la que I es 4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-el, II-6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.
- 10

Ejemplos de preparación de catalizador

- 15 Ejemplo 1 (E1): Síntesis de catalizador modificado con boro con Complejo 1 de MC - rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-^tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-^tBu-Ind)ZrCl₂

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella de septo. A continuación, en otra botella de septo, se mezclaron 58,09 mg de Complejo 1 de MC (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO. La mezcla se agitó durante 60 minutos y, a continuación, se añadieron 129,1 mg de tritil tetraquis(pentafluorofenil)borato (B/Zr (mol/mol) = 1,84). Las dos mezclas se dejaron reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes.

20

Al día siguiente, se añadieron, de manera sucesiva, 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la solución de tensioactivo en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador de hélice (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Se formó, de manera inmediata, una emulsión de color rojo (estabilidad de emulsión medida = 19 segundos) y se agitó durante 15 minutos a -10 °C / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 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, se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. El catalizador se dejó que se sedimentara sobre la parte superior del PFC y, después de 35 minutos, se retiró por sifón el disolvente. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,74 g de un polvo de flujo libre de color rojo.

25

30

- 35 Ejemplo 2 (E2): Síntesis de catalizador modificado con boro con Complejo 2 de MC - rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-^tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-^tBu-Ind)ZrCl₂

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella de septo. A continuación, en otra botella de septo, se mezclaron 58,68 mg de Complejo 2 de MC (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO. La mezcla se agitó durante 60 minutos y, a continuación, se añadieron 129,1 mg de tritil tetraquis(pentafluorofenil)borato (B/Zr (mol/mol) = 1,8). Las dos mezclas se dejaron reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes.

40

Al día siguiente, se añadieron, de manera sucesiva, 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la solución de tensioactivo en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador de hélice (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Se formó, de manera inmediata, una emulsión de color rojo (estabilidad de emulsión medida = 17 segundos) y se agitó durante 15 minutos a -10 °C / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 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, se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. El catalizador se dejó que se sedimentara sobre la parte superior del PFC y, después de 35 minutos, se retiró por sifón el disolvente. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,55 g de un polvo de flujo libre de color rojo.

45

50

- 55 Ejemplo 3 (E3): Síntesis de catalizador modificado con boro con Complejo 3 de MC - dicloruro de *rac*-dimetilsilileno-bis(6-*terc*-butil-2-isobutil-5-metoxi-4-fenil-1*H*-inden-1-il)zirconio (metaloceno preparado de acuerdo con el Ej 1 del documento WO2012/084961)

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella de septo. A continuación, en otra botella de septo, se mezclaron 67,23 mg de Complejo 3 de MC (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO. La mezcla se agitó durante 60 minutos y, a continuación, se añadieron 129,1 mg de tritil tetraquis(pentafluorofenil)borato (B/Zr (mol/mol) = 1,84). Las dos mezclas se dejaron reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes.

60

Al día siguiente, se añadieron, de manera sucesiva, 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la solución de tensioactivo en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador de hélice (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Se

65

formó, de manera inmediata, una emulsión de color rojo (estabilidad de emulsión medida = 15 segundos) y se agitó durante 15 minutos a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, a continuación, se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. El catalizador se dejó que se sedimentara sobre la parte superior del PFC y, después de 35 minutos, se retiró por sifón el disolvente. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,50 g de un polvo de flujo libre de color rojo.

Ejemplo comparativo 1 (C1): No hubo modificación con borato. Se usó el mismo complejo de metaloceno que en el Ejemplo 1 (Complejo 1 de MC).

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 μl de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejaron reaccionar durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,9 mg de Complejo 1 de MC (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella de septo y se dejaron agitar dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, se añadieron, de manera sucesiva, 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y equipado con un agitador de hélice (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Se formó, de manera inmediata, una emulsión de color naranja rojizo (estabilidad de emulsión medida = 15 segundos) y se agitó durante 15 minutos a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, a continuación, se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. El catalizador se dejó que se sedimentara sobre la parte superior del PFC y, después de 35 minutos, se retiró por sifón el disolvente. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,62 g de un polvo de flujo libre de color rojo.

Ejemplo comparativo 2 (C2): No hubo modificación con borato.

El catalizador se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, pero con el complejo, tal como en el Ejemplo E2 (Complejo 2 de MC).

Ejemplo comparativo 3 (C3): No hubo modificación con borato.

El catalizador se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo comparativo 2, pero con el complejo, tal como en el Ejemplo 3 (Complejo 3 de MC).

Ejemplos 4-6 (E4-E6):

Los catalizadores preparados en los Ejemplos 1 a 3 (E1 a E3) se prepolimerizaron fuera de línea de acuerdo con el siguiente procedimiento: se realizaron experimentos de prepolimerización fuera de línea en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador de hélice. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm^3) y la cantidad deseada del catalizador de color rojo que se prepolimeriza se cargaron en el reactor dentro de una caja de guantes y el reactor se ajustó a escala. A continuación, se sacó el reactor de la caja de guantes y se colocó dentro de un baño enfriado de agua. El agitador de hélice y las líneas de alimentación se conectaron después. La línea de alimentación se presurizó con hidrógeno y el experimento se inició mediante la apertura de la válvula entre la línea de alimentación de hidrógeno y el reactor. Al mismo tiempo, se inició la alimentación de propileno a través de la misma línea de alimentación de hidrógeno con el fin de garantizar que todo el hidrógeno se alimente al reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta y el consumo de monómero se compensó manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximadamente 0,5 MPa (5 bares)).

El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización suficiente como para proporcionar el grado deseado de polimerización. A continuación, el reactor se colocó de nuevo en la caja de guantes antes de la apertura y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir un catalizador de color rosa prepolimerizado. El grado de prepolimerización se determinó gravimétricamente y/o mediante análisis del contenido de ceniza y/o aluminio del catalizador.

Los catalizadores prepolimerizados se marcaron con códigos de E4 a E6.

Tabla 1. Análisis elemental de catalizador.

Catalizador	Al (% en peso)	Zr (% en peso)	Al/Zr (mol/mol)	DP*
E1	24,2	0,29	282	
E2	25,8	0,31	281	
E3	24,1	0,33	247	
C1	26,2	0,31	285	
C2	18,9	0,24	266	
C3	28,7	0,33	294	
E4	24,2	0,29	282	3,6
E5	25,8	0,31	281	1,5
E6	24,1	0,33	247	2,2

*DP = grado de prepolimerización

Polimerizaciones: Copolimerización aleatoria de C3/C2

5

Ejemplos P1-P9 y CP1 - CP3 (ejemplos comparativos)

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 5 l. Se alimentaron 200 µl de trietilaluminio como secuestrante en 5 ml de pentano seco y desgasificado. A continuación, la cantidad deseada de hidrógeno se cargó (medida en mmol) y se alimentaron 1.100 g de propileno líquido (purificado mediante columnas cargadas con catalizador de cobre, tamices moleculares y Selexsorb COS) en el reactor. Se alimentó la cantidad deseada de etileno al reactor. La temperatura se ajustó a 30 °C. La cantidad deseada de catalizador (de 3 a 30 mg) en 5 ml de PFC se lavó en el reactor con una sobrepresión de nitrógeno. A continuación, la temperatura se elevó a 70 °C durante un período de 15 minutos. La polimerización se detuvo después de 30 minutos mediante la ventilación del reactor y el lavado con nitrógeno antes de recogerse el polímero.

10

15

La actividad de catalizador se calculó sobre la base del período de 30 minutos de acuerdo con la siguiente Fórmula:

20

$$\text{Actividad kg/g(cat)/h} = \text{cantidad de polímero producido en kg} / (\text{carga de catalizador en gramos} \times \text{tiempo de polimerización en horas})$$

La actividad de catalizador para los catalizadores prepolimerizados (E4-E6) se calculó basándose en la cantidad de catalizador calculada usando el peso del catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización.

25

Los datos de la polimerización se proporcionan en la Tabla 2. La Tabla 3 describe los datos de análisis del copolímero.

Tabla 2. Copolimerización aleatoria de C3/C2

Ej	Cat	Cantidad cat/mg	H ₂ /mmol	C ₂ /g	Rendimiento de polímero/g	Actividad/kg/(g(cat)*h)	Actividad de metal (kg/g de Zr/h)
P1*	E1	4,6	6,0	19,9	300	130,2	44.903
P2*	E2	2,9	6,0	19,9	314	216,3	69.766
P3*	E3	5,6	6,0	20,4	452	161,4	48.907
CP1	C1	5,2	6,0	19,9	113	43,5	14.032
CP2	C2	5,1	6,0	19,9	149	58,5	24.379
CP3	C3	6,3	6,0	20,0	120	38,1	11.544
P4*	E1	5,3	6,0	2,1	197	74,5	25.686

Ej	Cat	Cantidad cat/mg	H ₂ /mmol	C ₂ /g	Rendimiento de polímero/g	Actividad/kg/(g(cat)*h)	Actividad de metal (kg/g de Zr/h)
P5*	E2	7,3	6,0	2,0	352	96,4	31.091
P6*	E3	6,2	6,0	2,0	293	94,6	28.661
P7	E4	4,9	6,0	2,1	314	128,2	44.208
P8	E5	6,6	6,0	2,0	475	144,1	46.491
P9	E6	4,9	6,0	2,0	339	138,2	41.880

*Ejemplos no pertenecientes a las reivindicaciones

Tabla 3. Datos de análisis de copolímero aleatorio de C₂/C₃.

	Cat	MFR ₂₁ (g/10 min)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	FTIR C ₂ (% en peso)	T _m (°C)	T _c (°C)
P1*	E1	42,0	451,0	2,0	1,8	136,8	95,4
P2*	E2	27,0	498,0	2,3	1,6	140,4	102,5
P3*	E3	17,0	568,0	2,1	1,6	137,6	97,4
CP1	C1	65,0	422,0	2,2	2,20	131,6	90,9
CP2	C2	18,0	538,0	2,4	2,0	135,2	98,7
CP3	C3	27,0	564,0	2,7	2,20	133,2	94,4
P4*	E1	51,0	437,0	2,4	0,6	145,8	106,8
P5*	E2	31,0	514,0	2,5	0,4	152,5	109,3
P6*	E3	69,0	403,0	2,7	0,6	147,0	106,4
P7	E4	32,0	476,0	2,3	0,8	146,8	106,0
P8	E5	16,0	524,0	2,3	0,6	152,9	109,7
P9	E6	20,0	529,0	2,3	0,6	148,2	107,8

*Ejemplos no pertenecientes a las reivindicaciones

5

Ejemplo 7 - (E7) Preparación de catalizador modificado con boro con Complejo 4 de MC - dicloruro de *rac*-ciclohexil(metil)silanodilbis[2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil]zirconio (n.º de CAS 888227-55-2, documento WO2006/060544, obtenido a partir de una fuente comercial)

10 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 0,08 ml (80 µl) de tensioactivo con 2 ml de MAO en una botella de septo. La mezcla se dejó reaccionar durante una noche. Al día siguiente, la mezcla se desgasificó mediante burbujeo con argón (al menos durante 30 minutos). Se preparó una mezcla del Complejo 4 de MC (61,49 mg) y MAO (4 ml) en una botella de septo dentro de una caja de guantes y se agitó durante 60 minutos. Se añadieron 110,0 mg del compuesto de borato, N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, y se dejaron reaccionar durante 24 h a temperatura ambiente (20-25 °C) para formar una solución de catalizador (B/Zr (mol/mol) =1,81). Se preparó un reactor de emulsión con deflectores abiertos con un recipiente de solidificación, de tal manera que ambos reactores se conecten entre sí con un tubo de teflón y a una línea de Schlenk. Se aplicó una atmósfera de argón a los reactores mediante sucesivos ciclos de presurización al vacío. Se añadieron 40 ml de PFC seco y desgasificado en el reactor de emulsión y se agitaron a 600 rpm al tiempo que se enfriaba a -10 °C. Se añadieron 100 ml de PFC en el recipiente de solidificación y se calentaron a 90 °C con agitación (600 rpm) durante al menos 30 minutos. La solución de catalizador se añadió al reactor de emulsión, seguido de 1 ml de la solución de MAO/tensioactivo preparada anteriormente.

15

20

Se preparó una emulsión mediante la agitación durante 15 minutos a -10/-5 °C. La emulsión fría se retiró por sifón

del reactor de emulsión al PFC caliente en el recipiente de solidificación mediante el uso del tubo de teflón. La solidificación se produjo de manera inmediata. La suspensión se dejó enfriar a temperatura ambiente mediante la disminución de la temperatura del baño de aceite, mientras se disminuía la velocidad de agitación a 300 rpm. La agitación de la suspensión de catalizador se detuvo después de 15 min. El catalizador flotaba sobre la parte superior del disolvente.

El disolvente se retiró por sifón del reactor. El catalizador se secó a +50 °C durante 2 horas sobre un flujo de argón. Una imagen de SEM del catalizador dopado con boro se muestra en la Figura 1.

10 Ejemplo 8- Preparación de catalizador (E8)

Como complejo se usó bis(n-butilciclopentadienil)Hf dibencil (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂

Se cargaron 40 ml de PFC seco en un reactor de vidrio de 50 ml. En otra botella de septo, se preparó una solución de catalizador mediante la reacción de 100 mg del complejo con 5 ml de una solución de MAO al 30 % en peso en tolueno una hora (el MAO se modificó con 1 g de 2,6 - diterc-butil-4-metilfenol en 2,5 ml de tolueno) y 104 mg de borato (Ph₃CB(PhF₅)₄). La solución de catalizador preparada, así como 0,15 ml de tensioactivo (3-perfluoro-octil-1,2-propenóxido) se añadieron al reactor de vidrio a una temperatura de 0 °C. La mezcla de reacción se agitó 15 minutos a 0 °C con 550 rpm. La emulsión formada se transfirió mediante un tubo de teflón de 1x2 mm a 100 ml de PFC caliente (calentado con baño de aceite a 95 °C) y con agitación con 430 rpm. El baño de aceite se interrumpió y se continuó la agitación durante 35 minutos y, después, la velocidad de agitación se redujo a 210 rpm durante 35 min. El catalizador se dejó sedimentar sobre la parte superior del PFC y, después de 45 minutos, se retiró por sifón la fase líquida. El polvo de catalizador sólido se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,95 g de polvo de catalizador claro de flujo libre.

Ejemplo 9 de preparación de catalizador (E9): Síntesis de catalizador modificado con boro con Complejo 4 de MC: Dicloruro de *rac*-ciclohexil(metil)silanodiilbis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)indenil]zirconio (n.º de CAS 888227-55-2, documento WO2006/060544, obtenido a partir de una fuente comercial)

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 0,08 ml (80 µl) de tensioactivo con 2 ml de MAO en una botella de septo. Dentro de la caja de guantes, se disolvieron 10 mg de dicloruro de *t rac*-ciclohexil(metil)silanodiilbis[2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil]zirconio (Complejo 4 de MC) con 2 ml de MAO al 30 % en peso en una botella de septo. Esto se agitó durante 30 minutos. Se colocaron 1,6 ml de MAO en otra botella de septo, a continuación, se añadieron 0,4 ml de la mezcla de MAO/complejo de metaloceno justo 30 min antes de añadirse 27 µl del tensioactivo, tal como se ha definido anteriormente en el presente documento. Esto se dejó durante una noche en la caja de guantes.

Se preparó una mezcla de 61,5 mg del 4 de MC y 4 ml de MAO en una botella de septo dentro de la caja de guantes y se agitó durante 60 minutos. Se añadió el cocatalizador de borato y se hizo reaccionar durante una noche a temperatura ambiente. El tipo y las cantidades de borato en la preparación en la relación B/Zr en mol/mol se desvelan en la Tabla 7.

En un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml (equipado con "deflectores abiertos" y un agitador de hélice), se generó un sistema de 2 fases de líquido-líquido a -10 °C de 40 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) (desgasificado durante al menos 30 min con argón). El reactor de emulsión se enfrió a -10 °C y se añadió el complejo + MAO + borato seguido de 1 ml de mezcla de 4 de MC + MAO + tensioactivo. La mezcla de reacción se agitó durante 3 min y se continuó la agitación otros 15 min a ~ -10 °C y 600 rpm, después de esto la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 2/4 y con agitación a 100 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente (calentado con un baño de aceite a 90 °C y agitado a 600 rpm). La agitación se continuó durante 15 min, el baño de aceite se retiró y la velocidad de mezclado se redujo a 300 rpm y, finalmente, se interrumpió. El catalizador se dejó flotar durante 35 min y se retiró el PFC bien separado por sifón. El catalizador se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se produjeron 0,44 g de un buen catalizador de color rojo.

Por consiguiente, se prepararon todos los otros catalizadores (E10-E12) con una variación del compuesto de boro y las cantidades del mismo, tal como se indica en la Tabla 4.

Tabla 4

Ej Poli	Cal	Compuesto de boro	B/Zr mol/mol
P12	E9	N,N-dimetil-anilinio tetraquispentafluorofenil borato	0,5
P13	E10		1,80
P14	E11	Ph ₃ CB(PhF ₅) ₄	0,5

ES 2 711 081 T3

Ej Poli	Cal	Compuesto de boro	B/Zr mol/mol
P15	E12		1,80

Ejemplo 13 de preparación de catalizador (E13) -

- 5 El catalizador se preparó de la misma manera que en el Ejemplo de preparación de catalizador E10, pero, como metaloceno, se usó dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio (Complejo 5 de MC).

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende:

- 5 (i) un complejo de metalloceno de un metal del grupo (IV), comprendiendo dicho metalloceno al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;
 (ii) un cocatalizador de boro; y
 (iii) un cocatalizador de aluminoxano;

10 estando dicho catalizador en forma de partículas sólidas y estando libre de un vehículo externo y siendo obtenible mediante un proceso en el que

- 15 (a) se forma un sistema de emulsión de líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión de líquido/líquido una solución de los componentes (i) a (iii) de catalizador dispersados en un disolvente para formar gotas dispersadas;
 (b) se forman partículas sólidas mediante la solidificación de dichas gotas dispersadas; y
 (c) se prepolimerizan las partículas sólidas.

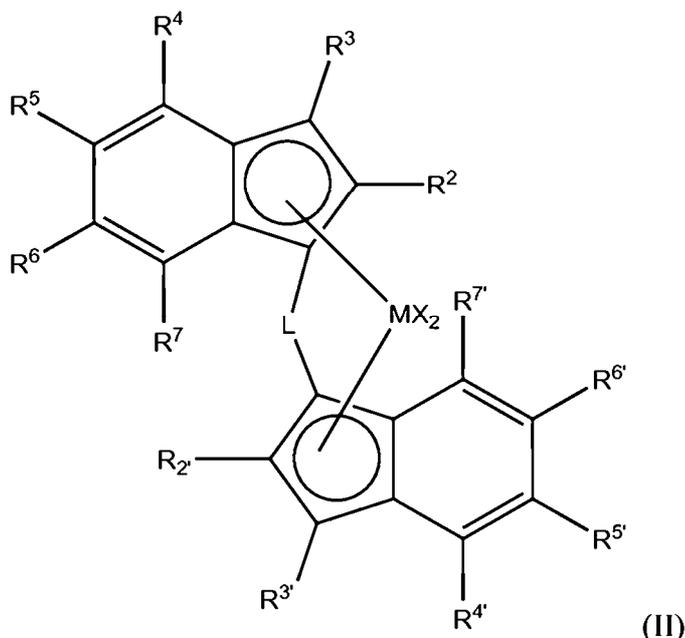
20 2. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se prepolimeriza en la Etapa (c) con monómero de alfa-olefina, preferentemente propileno.

3. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador se prepolimeriza en la Etapa (c) en presencia de un perfluorocarbono.

25 4. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador se prepolimeriza en la Etapa (c) a un grado de prepolimerización de 2 a 6.

5. Un catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el cocatalizador de boro es un cocatalizador de tipo borato.

30 6. Un catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho complejo de metalloceno es de Fórmula (II):



35 en la que

M es un metal del grupo (IV), en especial, zirconio o hafnio;
 cada X es un ligando de sigma;

40 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^1 es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} (tal como arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20}) o tri(alquil C_1-C_{20})sililo; R^2 and R^2' son cada uno, de manera independiente, H o un radical de

hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R³ y R^{3'} son cada uno, de manera independiente, H o un radical de hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R⁴ o R^{4'} son cada uno, de manera independiente, un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

R⁵ y R^{5'} son cada uno, de manera independiente, H o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno;

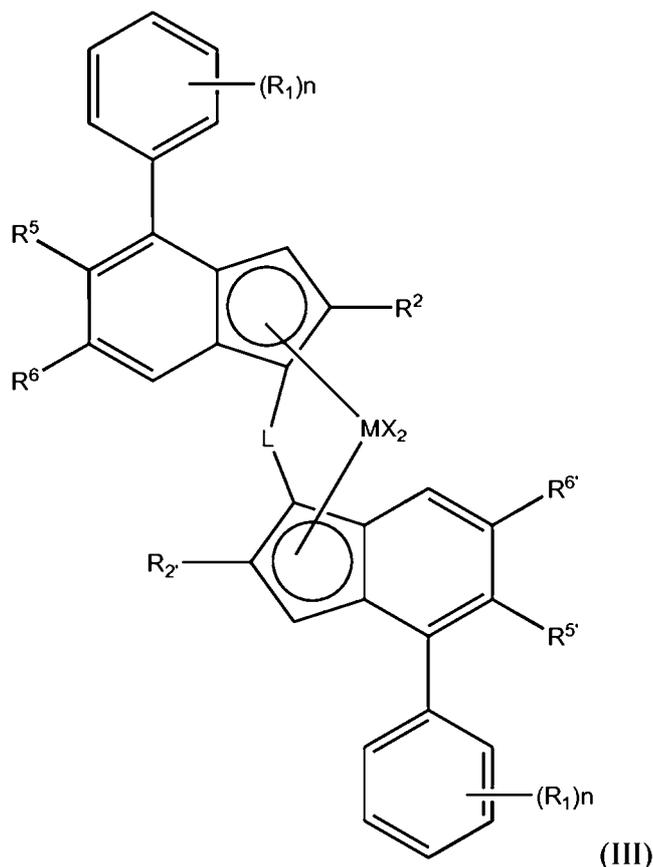
R⁶ y R^{6'} son cada uno, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R⁷ y R^{7'} son cada uno, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ o dos grupos R¹ sobre átomos de carbono adyacentes tomados en conjunto pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 elementos condensado con el grupo R⁴ o R^{4'}, estando dicho anillo por sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

o R⁵ y R⁶ y/o R^{5'} y R^{6'} tomados en conjunto forman un anillo de 4-7 elementos condensado con el anillo de benceno del resto de indenilo, conteniendo, opcionalmente, dicho anillo heteroátomos de los grupos 14-16, estando cada átomo que forma dicho anillo opcionalmente sustituido con al menos un radical de R¹.

7. Un catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho complejo de metalloceno es de Fórmula (III)



en la que M es Hf o Zr;

X es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁-₆, un grupo alquilo C₁-₆, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, alquilo C₁-₂₀ o cicloalquilo C₃-₁₀;

R² y R^{2'} son cada uno, de manera independiente, H, un alquilo C₁-C₆ lineal o alquilo C₄-₁₀ ramificado, en especial, metilo o isobutilo; n es, de manera independiente, 0, 1 o 2;

R¹ es, de manera independiente, un grupo alquilo C₁-₆;

R⁵ y R^{5'} son cada uno, de manera independiente, H, fenilo, un grupo alquilo C₁-₁₀ o un grupo alquilo OC₁-₁₀;

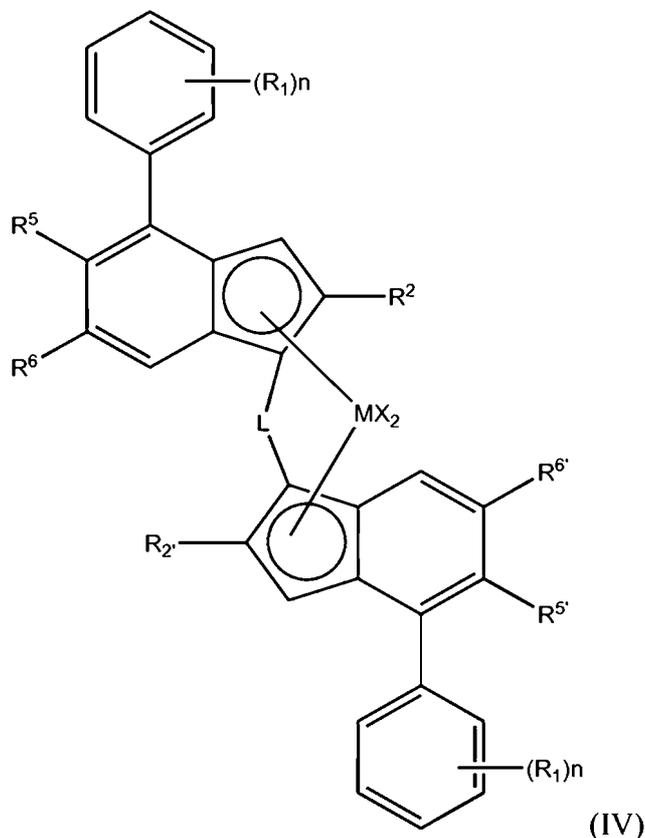
R⁶ y R^{6'} son cada uno, de manera independiente, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-₁₀;

o R⁵ y R⁶ y/o R^{5'} y R^{6'} tomados en conjunto forman un anillo de 5-6 elementos condensado con el anillo de

benceno del resto de indenilo que está opcionalmente sustituido con un radical de R₁.

8. Un catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho complejo de metalloceno es de Fórmula (IV)

5



en la que M es Hf o Zr;

cada X es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

10

L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R² y R^{2'} son cada uno, de manera independiente, alquilo C₁₋₆, tal como metilo;

n es, de manera independiente, 0, 1 o 2;

15

R¹ es, de manera independiente, un grupo alquilo C₃₋₆;

R⁵ y R^{5'} son cada uno, de manera independiente, H, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo alquilo OC₁₋₆;

R⁶ y R^{6'} son cada uno, de manera independiente, un H, un grupo alquilo C₁₋₆; o

R⁵ y R⁶ y/o R^{5'} y R^{6'} tomados en conjunto forman un anillo de 5 elementos no sustituido condensado con el anillo de benceno del resto de indenilo.

20

9. Un catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho aluminoxano es MAO.

10. Un catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho cocatalizador de boro comprende un anión de Fórmula:

25



en la que Z es un derivado de fenilo opcionalmente sustituido, siendo dicho sustituyente un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo haloalquilo C₁₋₆ o halógeno, preferentemente trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o (N,N-dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato).

30

11. Un proceso para la fabricación de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10

que comprende formar un sistema de emulsión de líquido/líquido, que comprende una solución de componentes de catalizador

- 5 (i) un complejo de metalloceno de un metal del grupo (IV) que comprende al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;
(ii) un cocatalizador que contiene boro; y
(iii) un cocatalizador de aluminoxano;
dispersados en un disolvente para formar gotas dispersadas, y solidificar dichas gotas dispersadas para formar
partículas sólidas; y
10 prepolimerizar dichas partículas sólidas con al menos un monómero de alfa-olefina y, opcionalmente, uno o más comonómeros de alfa-olefina C₃-C₁₀.

12. Uso, en una polimerización de olefina heterogénea, de un catalizador tal como se define en la reivindicación 1 a
10, en especial, para la formación de una poliolefina, en especial, un polietileno o polipropileno, tal como
15 polipropileno isotáctico o un copolímero aleatorio de propileno-etileno.

13. Un proceso de polimerización heterogénea para la polimerización de al menos una olefina que comprende
polimerizar al menos una olefina en presencia de un catalizador, tal como se define en la reivindicación 1 a 10, en
especial, para la formación de un copolímero aleatorio de propileno-etileno.
20

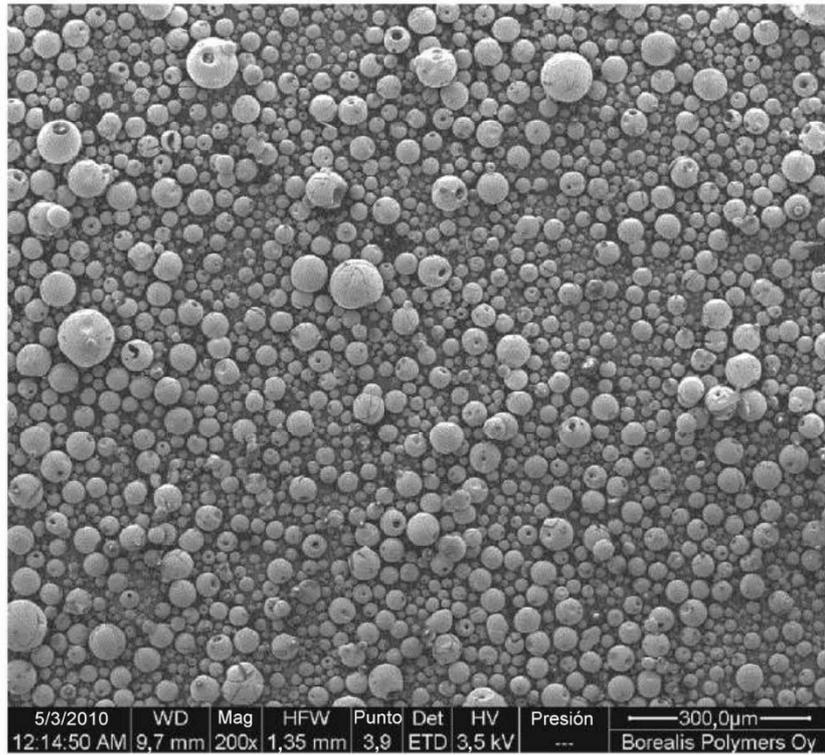


Figura 1